CORROSION - EROSION
DE QUELQUES CERAMIQUES ET REVETEMENTS CERAMIQUES
PAR L'ALUMINIUM LIQUIDE

SOUMIS A

L'INSTITUT DE GENIE DES MATERIAUX

CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES CANADA

par

L. DESROSIERS et R. ANGERS

Département de Mines et Métallurgie
Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4

no de contrat OSD84-00095

novembre 1986

RESUME

Nous avons étudié le comportement de trois types de céramiques denses (Al_2O_3, Al_2O_3 - SiO_2, BN) et de cinq types de revêtements céramiques déposés par plasma (Al_2O_3, Al_2O_3-SiO_2, ZrO_2, TiB_2) au contact de l'aluminium liquide. Notre but était d'évaluer la compatibilité entre ces diverses céramiques et l'aluminium. De plus, des revêtements d'Al_2O_3 et de ZrO_2 ont été fabriqués en utilisant une couche métallique de base (NiCrAl) et une couche intermédiaire de cermet. Nous avons donc pu observer l'influence de ces couches sur la résistance des revêtements.

Les essais de corrosion ont été effectués en mode statique et en mode dynamique. Dans les cas où aucune réaction ne survenait entre la céramique et l'aluminium liquide en mode statique, aucun changement n'était noté en mode dynamique. Par contre, dans les cas où il y avait une réaction, celle-ci était accélérée par la convection forcée. Par exemple, la réaction de réduction de la silice contenue dans les céramiques denses alumino-siliceuses au contact de l'aluminium était de beaucoup accélérée en mode dynamique. Egalement, les revêtements projetés par plasma qui se fissuraient lorsqu'introduit dans le bain liquide étaient complètement lessivés lors des essais dynamiques.

La fissuration des revêtements déposés directement sur le substrat d'acier serait causée par l'écart entre les coefficients de dilatation thermiques de l'acier constituant le substrat et celui des céramiques utilisées. Cette hypothèse est soutenue par le fait que les revêtements constitués de couches internes ont démontré une résistance accrue à l'écaillage au contact de l'aluminium liquide.

Nous avons également constaté que la résistance chimique des céramiques étudiées était liée de près à leurs caractéristiques thermodynamiques. Par exemple, des composés tels le Cr_2O_3 et SiO_2 étant moins stables que l'Al_2O_3, étaient systématiquement réduits par l'aluminium liquide.

TABLE DES MATIERES

Page

RESUME i

TABLE DES MATIERES ii

LISTE DES FIGURES iv

LISTE DES TABLEAUX vii

CHAPITRE I : INTRODUCTION 1

CHAPITRE II : RAPPELS THEORIQUES ET TRAVAUX ANTERIEURS 3

2.1 Corrosion par les métaux liquides 3
2.1.1 Mouillage d'une surface céramique par un métal liquide 3
2.1.2 Phénomènes de dissolution 6
2.1.3 Nature des interactions "métal liquide-céramique" 6
2.2 Revêtement céramique par plasma 8
2.2.1 Qualité du revêtement 10
2.3 Evaluation de la compatibilité "métal liquide-céramique" 10
2.3.1 Circulation d'une phase liquide 13
2.3.2 Test au creuset 13
2.3.3 Test du barreau plongeant 13
2.3.4 Méthodes d'analyse et d'évaluation 13
14

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 15

3.1 Nature des échantillons 15
3.1.1 Céramiques denses alumineuses et alumino-siliceuses 15
3.1.2 Nitrate de bore (BN) 20
3.1.3 Revêtements céramiques 20

		Page
3.2	Description des montages	30
3.2.1	Essais statiques	30
3.2.2	Essais dynamiques	30
3.3	Méthode expérimentale	37
3.3.1	Essais statiques	37
3.3.2	Essais dynamiques	38
3.4	Techniques d'analyse	39
3.5	Méthode d'évaluation quantitative de l'attaque	39
CHAPITRE IV	: RESULTATS ET OBSERVATIONS	40
4.1	Comportement des céramiques denses	40
4.1.1	Essais statiques de corrosion	40
4.1.2	Essais dynamiques de corrosion	49
4.1.3	Effet de la vitesse de rotation	65
4.1.4	Analyse de la réaction	65
4.2	Comportement des revêtements céramiques	75
4.2.1	Essais statiques de corrosion	75
4.2.2	Essais dynamiques de corrosion	86
CHAPITRE V	: DISCUSSION DES RESULTATS	89
5.1	Discussion des essais sur les céramiques denses.	89
5.1.1	Essais statiques de corrosion	89
5.1.2	Essais dynamiques de corrosion	92
5.1.3	Influence de la vitesse de rotation	93
5.2	Discussion des essais sur les revêtements céramiques	94
5.2.1	Essais statiques de corrosion	94
5.2.2	Essais dynamiques de corrosion	96
CHAPITRE VI	: CONCLUSION	100
LISTE DES OUVRAGES CITES		102
APPENDICE A	: FACTEURS AFFECTANT LA QUALITE D'UN REVETEMENT PAR PLASMA	108

LISTE DES FIGURES

FIGURE		Page
3.1	Microstructure typique des céramiques a) de type Omégatite 450 b) de type Omégatite 350	17
3.2	Microstructure typique des céramiques a) de type Omégatite 300 b) de type Omégatite 200	18
3.3	Morphologie des échantillons de céramiques denses alumineuses et alumino-siliceuses utilisés	21
3.4	Portion d'une section diamétrale d'un échantillon de BN hexagonal	22
3.5	Morphologie d'un revêtement à base de TiB_2 (tel que reçu)	25
3.6	Morphologie d'un revêtement d'alumine (tel que reçu)	26
3.7	Morphologie d'un revêtement de mullite (tel que reçu)	27
3.8	Morphologie d'un revêtement de chromite (tel que reçu)	28
3.9	Morphologie d'un revêtement gradué à base d'alumine (tel que reçu)	29
3.10	Morphologie d'un revêtement gradué à base de zircone (tel que reçu)	31
3.11	Echantillons avec revêtement gradué à base de zircone (tel que reçu)	32
3.12	Schéma du montage employé pour les essais statiques	33
3.13	Vue générale du dispositif d'essais dynamique	35
3.14	Schéma de la cellule d'essai de corrosion dynamique	36
4.1	Section diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 300 après une immersion statique de 5,4 ks	44
4.2	Portion de section diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 300 après une immersion statique de 5,4 ks	45
4.3	Microstructure typique d'une section diamétrale d'un échantillon de type 300 après une immersion de 5,4 ks	46
4.4	Profondeur moyenne de la zone de réaction en fonction du temps d'immersion statique d'une céramique de type 300	48

FIGURE

		Page
4.5	Coupe d'un échantillon tubulaire de type 200 après une immersion statique de 3,6 ks	50
4.6	Portion de section diamétrale d'un échantillon de type 200 après une immersion statique de 3,6 ks	51
4.7	Microstructure typique d'une section diamétrale d'un échantillon de type 200 après une immersion statique de 3,6 ks	52
4.8	Profondeur moyenne de la zone de réaction en fonction du temps d'immersion statique d'une céramique de type 200	53
4.9	Section diamétrale d'un échantillon de BN hexagonal après une immersion statique de 360 ks	54
4.10	Coupe diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 300 après une immersion dynamique de 1.8 ks	56
4.11	Portion d'une section diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 300 après une immersion dynamique de 1.8 ks	57
4.12	Microstructure typique d'une section diamétrale d'un échantillon de type 300 après une immersion dynamique de 1.8 ks	58
4.13	Profondeur moyenne de la zone de réaction en fonction du temps d'immersion dynamique d'une céramique de type 300	59
4.14	Coupe diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 200 après une immersion dynamique de 4.5 ks	61
4.15	Portion de section diamétrale d'un échantillon de type 200 après une immersion dynamique de 4.5 ks	62
4.16	Microstructure typique d'une section longitudinale d'un échantillon de type 200 après une immersion dynamique de 4.5 ks	63
4.17	Profondeur moyenne de la zone de réaction en fonction du temps d'immersion dynamique d'une céramique de type 200.	64
4.18	Effet de la vitesse de rotation des échantillons sur la profondeur moyenne de la zone de réaction (temps constant de 1.8 ks)	67
4.19	Microstructure d'une céramique de type 300 telle que reçue	69
4.20	Microstructure de la couche de surface de la zone attaquée (zone grise) d'une céramique alumino-siliceuse de type 300	70
4.21	Microstructure montrant l'interface entre la zone attaquée et la zone non altérée d'une céramique alumino-siliceuse de type 300	71

FIGURE

		Page
4.22	Variation des contenus en Si et en Al à travers la zone attaquée d'une céramique alumino-siliceuse de type 300 après un essai statique (4.5 ks)	72
4.23	Evolution de la composition en Si et Al à travers la zone attaquée d'une céramique alumino-siliceuse de type 300 après un essai dynamique (1.8 ks)	73
4.24	Microstructure illustrant la zone de réaction en surface d'un échantillon céramique alumino-siliceuse de type 300 après immersion dynamique de 3.6 ks	74
4.25	Revêtement à base de TiB_2 après une immersion statique de 1.8 ks	77
4.26	Revêtement d'alumine ayant été soumis à un chauffage à 925°C (15° C/min) et refroidi au four	78
4.27	Revêtement d'alumine après une immersion statique de 18 ks	79
4.28	Revêtement d'alumine après une immersion statique de 36 ks	80
4.29	Revêtement de mullite après une immersion statique de 1.8 ks	82
4.30	Revêtement de chromite après une immersion statique de 72 ks	83
4.31	Ecaillage local et fissuration d'un revêtement gradué à base d'alumine après une immersion statique de 180 ks	84
4.32	Revêtement à base de zircone après une immersion statique de 180 ks	85
4.33	Traces d'aluminium pur (flèches) dans un revêtement à base de zircone après une immersion dynamique de 18 ks	88
5.1	Surface d'un revêtement d'alumine tel que reçu	97
5.2	Surface d'un revêtement à base de zircone tel que reçu	98

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU		Page
2.1	Principaux types d'attaque des céramiques par les métaux liquides	4
2.2	Variables à considérer lors de l'étude de la corrosion par les métaux liquides	5
3.1	Composition des céramiques alumineuses et alumino-siliceuses utilisées (% poids)	16
3.2	Dimensions des tubes de céramiques alumineuses et alumino-siliceuses	20
3.3	Caractéristiques des revêtements céramiques soumis aux essais de corrosion	23
3.4	Analyse spectrochimique de l'aluminium utilisé dans tous les essais (% poids)	34
4.1	Sommaire des essais effectués sur les céramiques denses de types 450, 350, 300, 200 et BN	41
4.2	Résultats des essais effectués sur les céramiques alumino-siliceuses de types 300 et 200 pour divers temps d'immersions statiques	47
4.3	Résultats des essais effectués sur les céramiques alumino-siliceuses de types 300 et 200 pour divers temps d'immersions dynamiques	60
4.4	Résultats des essais de corrosion dynamiques à diverses vitesses de rotation (temps constant de 1.8 ks)	66
4.5	Détails des essais effectués sur les revêtements céramiques	76

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'étude de la corrosion des céramiques par les métaux liquides revêt depuis fort longtemps une grande importance étant donné qu'on retrouve ces derniers dans divers systèmes. Qu'il s'agisse de leurs interactions avec les matériaux réfractaires dont sont revêtus les fours ou de leur utilisation dans l'industrie nucléaire, les utilisateurs doivent connaître les effets des métaux liquides sur les composantes avec lesquelles ils sont en contact. La sélection de matériaux devant résister à l'attaque d'un métal liquide n'est pas chose facile parce que la dégradation peut survenir de diverses façons. Il peut y avoir dissolution, absorption, érosion, corrosion intergranulaire etc... Plusieurs variables telles la température, le temps d'exposition, ou encore les compositions chimiques des métaux liquides et des matériaux exposés, influent grandement sur les comportements observés. Le fait de se trouver en présence d'un système statique ou dynamique est aussi un facteur important.

L'objectif de notre travail était de caractériser le comportement de divers matériaux céramiques en contact avec l'aluminium liquide. Nous avons étudié sous ce rapport certaines céramiques denses ainsi que divers types de revêtements céramiques fabriqués par projection au plasma. Les céramiques denses expérimentées étaient surtout de types alumineuses et alumino-siliceuses. Des essais ont également été effectués sur des échantillons de nitrure de bore hexagonal. Les revêtements céramiques déposés par plasma comprenaient des composés à base de TiB_2, d'Al_2O_3 et de mullite, ainsi que des revêtements

de Cr_2O_3 et à base de ZrO_2. Certains de ces revêtements étaient déposés directement sur le substrat alors que d'autres étaient constitués de plusieurs couches dont une couche inférieure métallique et une couche de cermet. L'introduction de ces couches internes avait pour but d'améliorer la qualité de l'adhésion des revêtements au substrat.

Nous avons aussi tenté de comparer les comportements des céramiques denses et des revêtements céramiques lorsque soumis à des essais de corrosion en mode statique et dynamique.

Nos recherches nous ont permis de mettre en évidence l'influence de certains facteurs qui conditionnent la réactivité ou l'inertie de certaines céramiques en contact avec l'aluminium liquide. De plus, nous avons pu apprécier quels étaient les critères de qualité nécessaires à des revêtements céramiques devant être en contact avec un métal liquide.

CHAPITRE II

RAPPELS THEORIQUES ET TRAVAUX ANTERIEURS

2.1 Corrosion par les métaux liquides

Les interactions que les métaux liquides peuvent avoir avec les matériaux sont diverses et ont été étudiées depuis plusieurs années. Les premières publications scientifiques sur ce sujet datent des années 1800. A l'époque, les travaux portaient principalement sur les interactions entre les métaux en fusion et les réfractaires. Par la suite, les efforts ont porté sur les interactions entre les métaux en fusion et les matériaux structuraux (moules, systèmes d'échange de chaleur, etc...). L'utilisation sans cesse grandissante des métaux liquides comme médium de transfert de chaleur dans le domaine nucléaire a accentué l'intérêt vers les formes d'attaque rencontrées dans ces systèmes. Comme on pouvait s'y attendre, l'étude des matériaux céramiques destinés à un contact "métal liquide-céramique" représente encore à ce jour un centre d'intérêt marqué.

Aucune théorie adéquate n'a encore été développée pour expliquer les variations de solubilité ou de réactivité des céramiques en contact avec les métaux fondus. Des notions de chimie, de physique et de thermodynamique peuvent toutefois s'avérer très utiles pour cerner les nombreux phénomènes impliqués. W.D. Manly[1], A. Brasunas[2] et C. Willhelm[3] tracent un profil des formes de corrosion les plus fréquemment rencontrées dans ce cas, lesquelles sont regroupées au tableau 2.1. Les mêmes auteurs décrivent également les facteurs qui affectent la corrosion elle-même ou la fiabilité des résultats expérimentaux (tableau 2.2).

Tableau 2.1 Principaux types d'attaque des céramiques par les métaux liquides

Type d'interaction "métal liquide-céramique"	Mécanismes mis en jeu
Dissolution du matériau structural dans le métal liquide	- dissolution uniforme - dissolution intergranulaire - dissolution sélective
Transport de matière d'un endroit à un autre d'un système (sur de grandes distances)	- gradient de concentration - gradient de température - gradient énergétique
Diffusion atomique du métal dans la céramique	- diffusion en volume - diffusion intergranulaire
Formation de composés intermétalliques	- réaction de surface - réaction de sous-surface

Tableau 2.2 Variables à considérer lors de l'étude de la corrosion par les métaux liquides

- Température
- Fluctuation de température
- Gradient de température
- Pureté du métal liquide
- Rapport surface exposée - Volume du bain
- Homogénéité du matériau structural
- Nombre de matériaux en contact avec un même métal liquide
- Atmosphère
- Vitesse relative fluide-solide
- Conditions de surface

Dans les sections suivantes nous traiterons plus particulièrement des phénomènes de dissolution et de réaction chimique entre le métal liquide et la céramique. Avant d'aborder ces sujets nous allons examiner la notion du mouillage d'une surface solide par un métal liquide.

2.1.1 Mouillage d'une surface céramique par un métal liquide

Dans son étude de la compatibilité des céramiques avec les métaux liquides, G. Geirnaert[4] affirme que pour qu'un solide résiste bien à l'attaque d'un métal liquide, il ne doit pas réagir avec celui-ci dans des conditions statiques et dynamiques. Le liquide ne doit pas imprégner le solide. Ces conditions dépendent de la compatibilité entre le métal liquide et le solide, du mouillage et aussi dans une large mesure de la nature de la surface de contact.

Le mouillage lui-même dépend des énergies de surfaces et d'interfaces qui varient selon les espèces en présence. L'attaque du solide par le métal liquide sera affectée par le degré de mouillage. Le système liquide-solide tend vers une configuration d'équilibre qui correspond à une énergie totale de surface et d'interface minimale[5]. Les différents facteurs qui jouent sur cet équilibre énergétique ont été décrits dans divers travaux sur les interactions "métaux liquides-céramiques".[6-13]

2.1.2 Phénomènes de dissolution

La dissolution d'un solide dans un métal liquide se produira jusqu'à ce qu'il ne reste plus de solide ou que la solubilité maximale du soluté dans le liquide soit atteinte. Le taux de dissolution est influencé par le taux de réaction à l'interface solide-liquide et par le taux de diffusion du soluté dans la couche limite. V.N. Eremenko et Y.V. Natanzon[14-17], ainsi que L.F. Epstein[18] décrivent bien ces mécanismes. Selon eux, la dissolution se produit selon deux étapes. La première met en jeu la migration des atomes ou molécules du solide dans le métal liquide à travers la couche limite et la deuxième implique le transport de l'espèce dissoute dans le volume du bain. Pour déterminer le taux avec lequel le solide passe en solution, il faut connaître la solubilité et la constante de dissolution spécifique (mesurées expérimentalement). Deux situations peuvent se produire:

i) Mécanisme de diffusion limitée

Dans ce cas le phénomène de dissolution est régi par la diffusion du soluté dans la couche limite. La solubilisation est rapide, mais la diffusion est lente. Physiquement, il appert que dans ce cas la couche limite de métal en contact avec la surface solide, devient saturée très rapidement. Le taux de solubilisation est alors égal au taux avec lequel le solide passe à travers la couche limite. Lorsque ce mécanisme de dissolution prévaut, la constante de dissolution spécifique est proportionnelle au coefficient de diffusion. C'est le mécanisme le plus fréquemment rencontré.

ii) Mécanisme à solubilisation limitée

Dans ce cas, on assiste à un phénomène qui est régi par la solubilisation du solide à l'interface solide-liquide. La dissolution est lente et la diffusion est rapide, de telle sorte que la couche limite n'est jamais saturée. On notera que la constante de dissolution spécifique varie avec la température et que le taux de solubilisation dépend donc essentiellement de celle-ci.

En général, lorsque le procédé est contrôlé par la diffusion, le résultat est une attaque uniforme. Lorsque les phénomènes d'interfaces régissent la dissolution, on assistera à une attaque préférentielle. Les travaux de K. Gairola[19] et al et de M. Niinomi[20] confirment que pour le cas de dissolution de métaux purs ou d'alliages dans l'aluminium liquide, les mécanismes qui régissent la réaction sont la solubilisation ou la diffusion.

A) <u>Corrosion statique vs corrosion dynamique</u>

Dans la corrosion statique, la couche limite tend à se saturer car la seule source de mouvement de la matière est le gradient de concentration. C'est alors le mécanisme de diffusion limitée qui régit la réaction qui est alors dépendante du temps. Notons qu'elle ne l'est pas lorsque le mécanisme prédominant est la mise en solution. Dans la corrosion dynamique, on ne sature pas le liquide environnant le spécimen. La corrosion est alors linéairement dépendante du temps.

Les travaux de A. R. Cooper et W.D. Kingery[21, 22] concernant la dissolution dans les systèmes céramiques, confirment la théorie. Ces auteurs ont comparé la corrosion de matériaux céramiques en convection libre (essais

statiques) et en convection forcée par rotation d'une tige dans une scorie liquide à des vitesses de 30 à 570 rad/s. Ils ont noté que le taux de corrosion est fonction de la température et est directement proportionnel à la vitesse de rotation de la tige et autant pour des céramiques qui ont un mécanisme de dissolution régi par la diffusion dans le volume du liquide.

B) Types de dissolution

La dissolution peut être uniforme ou sélective. Dans les deux cas il en résulte une perte de poids. Lorsque l'attaque est uniforme il se produit un changement de dimension régulier sur toute la surface exposée alors que la dissolution sélective peut se faire de différentes façons. Elle peut être intergranulaire, ou encore, on peut assister à la dissolution d'un des constituants si on est en présence de matériaux à plusieurs phases.

2.1.3 Nature des interactions "métal liquide-céramique"

Ces interactions ont été étudiées par plusieurs auteurs[23-34]. D'une manière générale, lorsque le métal liquide mouille la surface céramique, les réactions suivantes peuvent prendre place:

$$(Me_xX_y)_{(s)} + z(Mt)_{(L)} = (Mt_zX_y)_{Me_xX_y} + x(Me)_{Mt} \qquad (1)$$

$$(Me_xX_y)_{(s)} = x(Me)_{Mt} + y(X)_{Mt} \qquad (2)$$

$$(Me_xX_y)_{(s)} = x(Me)_{(G)} + y(X)_{Mt} \qquad (3)$$

dans lesquelles

X : non-métal (O, N, C, ...)
Me, Mt : métaux
(Me ayant une affinité moins grande pour X que Mt)
(s) : solide
(L) : liquide
(G) : gaz
$[soluté]_{solvant}$

Dans l'équation (1), on a réduction du solide. Les équations (2) et (3) représentent simplement une solubilisation du solide dans le métal liquide. A des températures assez basses, le taux avec lequel l'équilibre

sera atteint est lent. Cependant, ce taux de réaction augmente avec la température. A des températures se situant autour de 1000°C, la vitesse de ces réactions sera décuplée pour une augmentation d'environ 150°C seulement.

A) Exemple du contact "silice-aluminium liquide"

Plusieurs auteurs[35-43] ont défini clairement la réaction de réduction de la silice en contact avec l'aluminium liquide. La réaction globale est:

$$4\ Al_{(l)} + 3\ SiO_{2(s)} \rightleftarrows 2\ Al_2O_{3(s)} + 3\ Si(s)$$

En première approximation, l'on peut prétendre que toutes les activités étant égales à l'unité[4] et que:

si $$2\ \Delta G^o(Al_2O_3) - 3\ \Delta G^o(SiO_2) < 0$$

la réaction aura lieu. Or, selon Kubaschewski[33]:

$$\Delta G^o(SiO_2) = -\ 215\ 600 + 41.5\ T \quad \text{(joules)}$$

$$\Delta G^o(Al_2O_3) = -\ 400\ 700 + 766\ T \quad \text{(joules)}$$

On peut donc voir que pour les températures auxquelles on utilisera la silice il y aura une réaction de réduction de la silice par l'aluminium liquide. Les premières études sur le sujet ont été présentées par K. J. Brondyke[38] en rapport avec l'utilisation de réfractaires de silicates d'aluminium. Ce dernier rapporte qu'au contact de l'aluminium liquide, ce matériau s'en imprègne, qu'il y a formation d'une couche d'oxyde d'aluminium à sa surface et que le silicium métallique formé est emporté par le bain. Il démontre également que ce phénomène s'accentue à mesure que la température augmente. Il a observé qu'après le mouillage initial, la pénétration allait à un taux décroissant. La barrière créée par l'épaississement de la couche d'aluminium pénétrée serait à l'origine de ce comportement. Il fut aussi démontré qu'il n'y avait aucun rapport direct entre l'étendue de la pénétration et la proportion de silice contenue dans le réfractaire. Cependant, plus cette proportion grandissait, plus il y avait de silicium métallique emporté par le bain. Ces tests ont par ailleurs montré qu'il n'y avait pas de rapport significatif entre le taux de pénétration et la porosité du réfractaire. Le taux de pénétration fut associé au taux de diffusion de l'aluminium à travers la zone de pénétration.

Par la suite, H.A. McDonald[39] et als. ont démontré que la résistance

des réfractaires d'alumino-silicate à l'aluminium liquide est déterminée par la température de cuisson et par le contenu en argile non-calcinée. A. E. Standage et M. S. Gani[40] ont montré de leur coté que les produits de réaction étaient le silicium métallique et l'alumine η, θ et α.

Ils ont observé que le taux de pénétration était linéaire avec le temps, mais que pour les basses températures, un laps de temps était nécessaire pour que la réaction débute. Les auteurs ont allégué que ce fait provenait probablement de l'humidité absorbée par la surface des échantillons. Pour leur part, K. Prabriputaloong et M. R. Piggott[41-42] ont montré que le temps de résidence requis, avant que la réaction ne prenne place, était dû à un film d'oxyde d'aluminium collé à la surface du spécimen de silice. Ce film provenant de la surface du bain et étant entraîné avec le solide lors de l'immersion.

2.2 Revêtement céramique projetés par plasma

De toutes les méthodes maintenant disponibles pour produire des revêtements, la projection par plasma est la plus versatile. Les hautes températures atteintes grâce au plasma peuvent fondre les céramiques à très haut point de fusion. Même s'il n'existe pas de théorie précise sur la projection par plasma, on peut dire que la physique appliquée ainsi que la chimie décrivent bien les phénomènes impliqués dans le procédé. La source de chaleur est constituée d'un plasma formé par un arc électrique entre deux électrodes. On introduit un gaz à travers l'arc et ce dernier est alors ionisé: il constitue alors un plasma. Des particules céramiques solides sont injectées dans le plasma et sont alors fusionnées. Ces particules sont projetées sur un substrat sur lequel elles se refroidissent très rapidement.

K. T. Scott[44] décrit l'utilisation de revêtement d'alumine et de zircone pour la protection des creusets des moules ou des poches de coulée métalliques qui contiennent du métal liquide. Scott mentionne également que l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) possède un très haut degré de résistance par rapport aux métaux liquides.

2.2.1 Qualité du revêtement

Beaucoup d'auteurs[45-52] ont identifié les principaux paramètres qui influent sur la qualité des revêtements. Ces divers paramètres sont présentés

à l'appendice A.

L'adhésion et la cohésion ont une grande importance dans la technologie du revêtement. Elles dépendent de la dilatation thermique de la conductivité thermique des matériaux constituant le substrat et le revêtement. Il est très difficile de sélectionner une céramique de revêtement dont le coefficient de dilatation thermique se rapproche de celui du substrat métallique. C'est donc dire que le principal problème lors de l'utilisation d'un substrat métallique couvert d'un revêtement céramique est la fissuration et l'écaillage du revêtement lors de variation de température.

La différence entre les coefficients de dilatation du revêtement et du substrat qui cause des contraintes élevées aux interfaces peut être compensée de plusieurs façons. Entre autres, une technique qui semble peu répandue consiste à pré-contraindre la surface du substrat[53]. Pour ce faire, on peut appliquer sur un substrat à haute température un revêtement ayant un coefficient de dilatation thermique plus faible que celui du substrat. En refroidissant, la surface est soumise à une contrainte de compression. Une autre méthode de pré-contrainte est d'augmenter le volume spécifique à la surface du substrat par la formation sous cette surface d'une solution solide ou d'une seconde phase qui a un plus grand volume spécifique que le substrat à partir duquel elle se forme. Les méthodes les plus répandues pour augmenter l'adhésion du revêtement au substrat sont de loin celles qui impliquent une ou plusieurs couches intermédiaires entre le substrat et le revêtement céramique. Ces couches sont destinées à absorber les contraintes générées par les différences de coefficients de dilatation lors de cyclage thermique. En plus de répartir la différence de dilatation sur plusieurs couches, cette méthode produit souvent une meilleure adhérence mécanique au substrat. L'étude de la littérature montre que ces couches intermédiaires peuvent être de nature très différentes. M. G. Nicholas et R. M. Crispin[54] ont utilisé une feuille d'aluminium mince (0.5 à 0.1 mm) comme couche intermédiaire pour lier un revêtement d'alumine à un substrat d'acier inoxydable. Ils ont montré qu'une combinaison appropriée des paramètres de fabrication permettait d'obtenir de bons résultats. La formation de composés intermétalliques entre l'aluminium et l'acier est à l'origine de ce succès.

De leur côté, K. Suganuma et al.[55, 56] ont étudié l'utilisation de couches intermédiaires formées de mélanges des matériaux constituant le

revêtement et le substrat. De cette façon, le coefficient de dilatation thermique des couches intermédiaires se situe entre ceux du revêtement et du substrat. Ils ont obtenu de très bons résultats en se servant de trois types de couches intermédiaires différentes. Une première couche est constituée d'un mélange homogène des deux constituants, une deuxième consiste en une gradation à la manière d'un escalier dans lequel les fractions volumiques changent et une troisième exhibe un changement continu des fractions volumiques des matériaux. Ces mêmes auteurs ont aussi expérimenté avec succès des couches intermédiaires constituées d'un ou plusieurs métaux purs (Nb, Mo).

D'autres auteurs comme R.P. Tolokan et al.[57-58] ont pour leur part préconisé une couche intermédiaire composée d'un alliage métallique fibreux. Cette structure consiste en un ensemble de fibres alignées au hasard qui forment un réseau contenant des porosités. Les fibres réduisent les contraintes transmises au revêtement céramique car l'ensemble peut résister à une certaine déformation plastique. Pour augmenter l'adhérence du revêtement céramique sur cet "isolant de contraintes", les auteurs ont utilisé une couche de NiCrAl, ou encore de NiCrAlY. La majeure partie du travail concernant l'utilisation de ce type de couche intermédiaire a été réalisée en rapport avec le développement de revêtements destinés à améliorer la performance des composantes de turbine à gaz[59-64].

La céramique la plus fréquemment utilisée à cette fin est la zircone (ZrO_2) auquelle on ajoute une proportion d'additifs stabilisants (CaO, MgO, Y_2O_3). La couche intermédiaire est constituée d'un alliage résistant à l'oxydation. Il est souvent du type MCrAlX (où M = Ni, Co ou Fe; X = métal réactif comme l'yttrium). Afin de palier à la différence des coefficients de dilatation entre la zircone et le substrat, certains revêtements contiennent une couche de cermet entre la céramique et la couche intermédiaire métallique (MCrAlX).

De façon générale, on peut dire qu'une combinaison adéquate de couches intermédiaires augmente au plus haut point les performances des revêtements. Il est parfois impossible cependant de contrer la différence importante des coefficients de dilatation. De plus, les nombreux travaux montrent que dès la projection, il peut y avoir oxydation de quelques éléments de la couche intermédiaire (Ni, Cr, Al, etc...). Ces oxydes réduisent la performance du revêtement. On a aussi montré que lors de cyclages thermi-

ques, l'oxydation de cette couche se poursuivait à cause de la porosité du revêtement. Les oxydes ainsi formés, ont pour effet d'augmenter les contraintes et de favoriser les bris du revêtement à l'interface entre ce dernier et la couche intermédiaire.

D'un autre côté, H. Grützner[65] n'a pu démontrer l'efficacité de l'incorporation de particules de zircone non-stabilisée dans le revêtement. Ces expériences avaient pour but d'augmenter la résistance des revêtements en réduisant la concentration de contraintes et en contraignant la propagation des fissures.

2.3 Evaluation de la compatibilité "métal liquide-céramique"

Afin de mieux évaluer le comportement des matériaux en contact avec les métaux liquides, un certain nombre d'essais de laboratoire ont été mis au point[66-68]. L. Levandowsky et M. Jacqmarcq rapportent ceux qui sont les plus fréquemment utilisés. A l'aide de ces essais on peut plus facilement mettre en évidence les mécanismes de corrosion et la compatibilité des matériaux avec les métaux fondus.

2.3.1 Circulation d'une phase liquide

Cette méthode consiste à projeter ou à faire couler un métal liquide sur des éprouvettes du matériau à étudier. Cette technique permet de fournir des informations sur la corrosion doublée d'une érosion.

2.3.2 Test au creuset

A partir d'une brique du matériau à étudier, on prélève une carotte qui laisse un trou borgne. Dans cette cavité l'on introduit l'agent d'attaque et on place l'ensemble dans un four. La simplicité constitue l'avantage majeur de ce type de test. Il s'agit d'un essai exclusivement statique.

2.3.3 Test du barreau plongeant

Aussi appelé test au doigt, cette technique consiste à plonger une éprouvette du matériau à étudier dans un bain métallique fondu. Ce test peut être statique ou dynamique. En effet, les spécimens peuvent tourner ou non, et le bain peut être agité ou non. Ce test est très intéressant, car il permet l'étude des nombreux phénomènes mis en jeu lors de la corrosion (phéno-

mènes au niveau de la surface du bain, influence de la vitesse de rotation, etc...).

2.3.4 Méthodes d'analyse et d'évaluation

Dans leurs travaux, V. N. Eremenko et Y. V. Natanzon[14], ainsi que L. Levandowsky et M. Jacqmarcq[66] décrivent les méthodes les plus utilisées pour analyser et évaluer les résultats des essais de compatibilité entre un matériau et un métal liquide.

A) Etude du bain

On peut étudier le bain de différentes façons. Par exemple on peut mesurer les changements de concentration du soluté dans celui-ci. On peut aussi mesurer les changements de résistivité électrique, d'absorption des rayons-X, ou encore de densité.

B) Etude du dégagement gazeux

Des quantités même infimes de matières décomposées au contact du métal liquide donnent parfois lieu à un dégagement gazeux. Ce dégagement gazeux peut donner une indication sur la corrosion et sur la vitesse des réactions.

C) Etude de la radioactivité

Les radiotraceurs permettent de suivre l'évolution des réactions chimiques et de mesurer la quantité, soit des matériaux dissouts dans le métal liquide ou des matériaux qui ont diffusé dans le solide.

D) Etude du matériau

Lorsqu'elle est possible, l'étude du matériau solide s'avère la plus utile. On peut étudier les changements de compositions chimiques, observer la profondeur de pénétration, les variations de couleur et de texture et mesurer la quantité de matière dissoute ou lessivée.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1 Nature des échantillons

3.1.1 Céramiques denses alumineuses et alumino-siliceuses

Les critères importants considérés pour le choix de céramiques denses étaient reliés à la réactivité de ces dernières avec l'aluminium liquide. Puisqu'un des buts de notre étude était de comparer les effets de la convection forcée par rapport à la convection libre, il était souhaitable qu'il y ait réaction entre les céramiques et le métal liquide. Une étude de la littérature a montré que les céramiques alumineuses et alumino-siliceuses seraient appropriées. On en retrouve la composition au tableau 3.1. Ces céramiques qui sont fabriquées par des méthodes d'extrusion ou de coulage sont utilisées principalement comme tubes de protection pour les thermocouples.

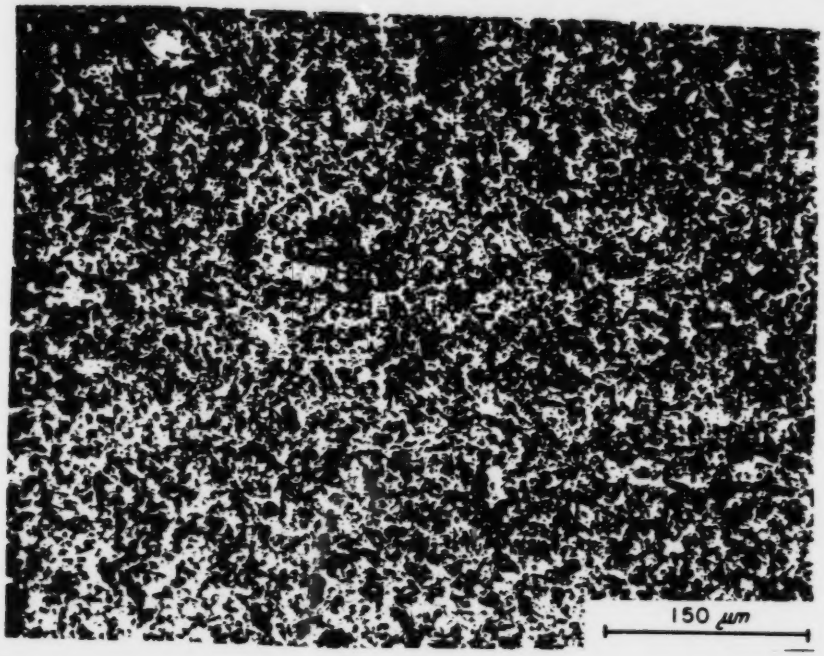
Les microstructures des différents types de céramiques utilisées sont illustrées aux figures 3.1 et 3.2. Ces microstructures permettent de voir qu'il s'agit de céramiques recristallisées. Les analyses par diffraction des rayons-X et par microsonde électronique nous ont permis d'identifier les phases en présence. L'alumine est sous forme de corindon (α-Al_2O_3) et correspond aux plages foncées. La silice est sous forme de sillimanite (Al_2SiO_5) et correspond aux plages plus claires sur les microstructures. Comme on peut le constater, il n'y a pas de différence importante de microstructure entre les types 200 et 300, non plus qu'entre les types 350 et 450. La différence la plus marquée est entre les types 350 et 300 ce dernier contenant beaucoup

Tableau 3.1 Composition des céramiques alumineuses et alumino-siliceuses utilisées (% poids)

composition / type	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Na_2O	CnO	Fe_2O_3	Ga_2O_3	TiO_2	MnO	K_2O
Omegatite 450	99,8	0,07	0,05	0,005	0,03	0,025	0,009	0,004	0,001	-
Omegatite 350	99,0	0,70	0,07	0,05	0,03	0,07	-	-	-	-
Omegatite 300	60,0	38,0	0,20	0,20	0,50	-	0,50	-	-	0,70
Omegatite 200	55,4	42,0	0,04	0,50	0,10	0,80	-	0,50	-	0,70

Note: Ces céramiques ont été achetées de la Compagnie Omega Engineering Inc., Ct, USA.

a)



b)

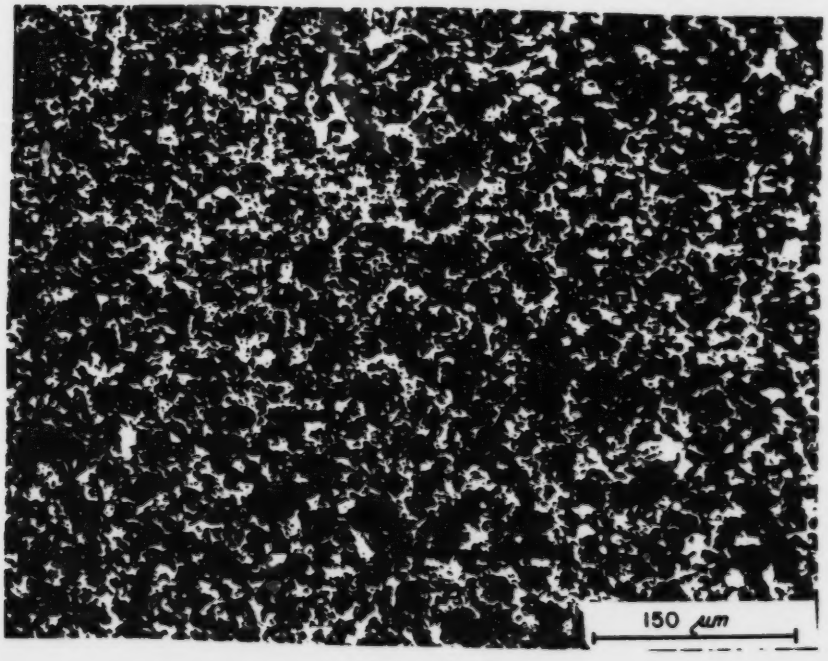
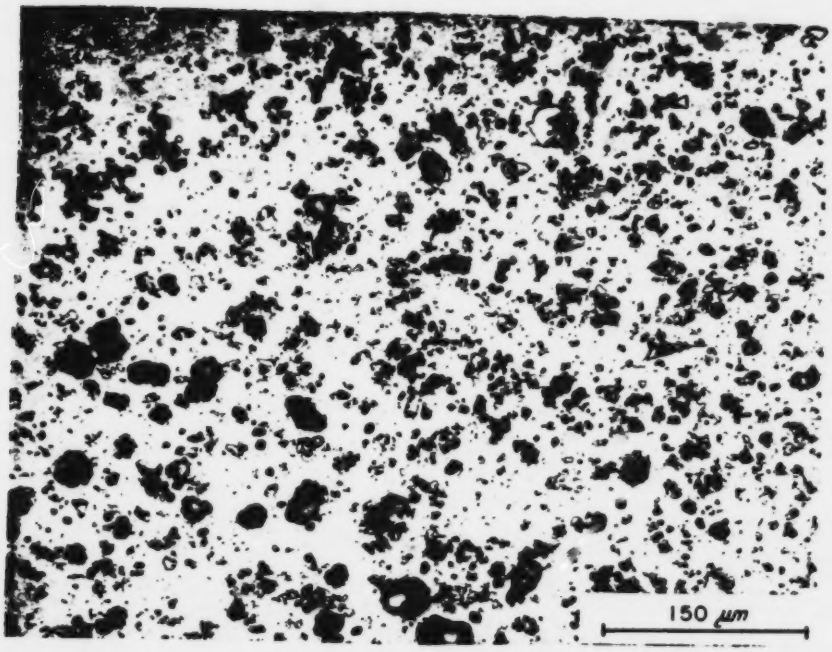


Figure 3.1 Microstructure typique des céramiques: (a) de type Omégatite 450; (b) de type Omégatite 350.

a)



b)

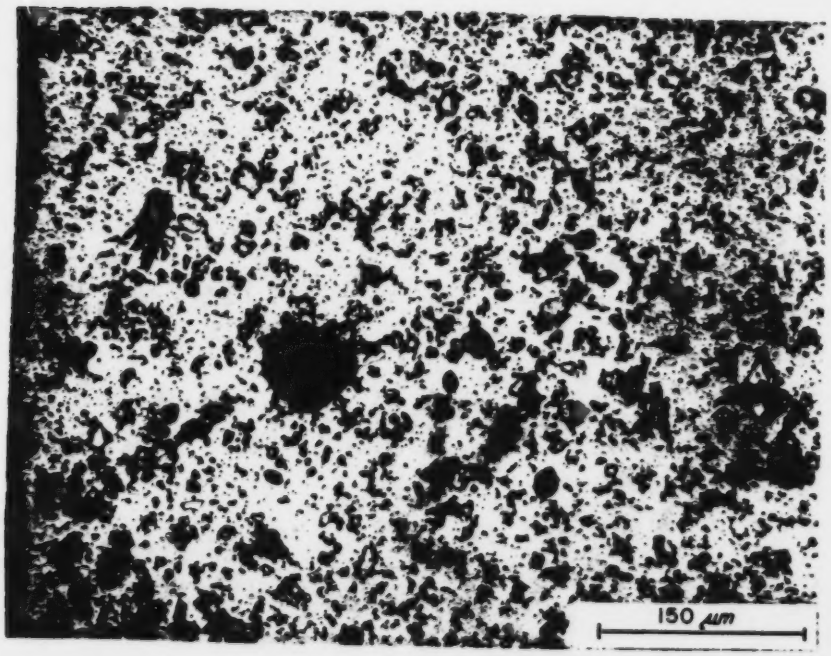


Figure 3.2 Microstructure typique des céramiques: (a) de type Omégatite 300; (b) de type Omégatite 200.

plus de sillimanite que le type 350.

Ces céramiques nous sont parvenues sous forme de tubes de 30 cm de longueur. On retrouve les dimensions de ces tubes au tableau 3.2. Les diverses mesures effectuées indiquent qu'il existe une variation d'au plus 5% sur l'épaisseur des parois. Le fait d'utiliser des tubes plutôt que des tiges pleines pour nos expériences d'érosion dans l'aluminium liquide n'a causé aucun inconvénient car l'aluminium liquide ne pénétrait que de quelques millimètres dans l'ouverture du tube.

La préparation des échantillons nécessaires aux essais consistait à couper les tubes en longueurs de 75 mm à l'aide d'une scie à diamant. Aucun lubrifiant n'était utilisé, et ce, pour deux raisons. D'abord, on sait que dans ce genre d'étude les phénomènes de surface sont de première importance (voir sec 2.1.1). Nous voulions donc minimiser les risques de modifier ces derniers par suite de la présence de contaminants. En plus, la reproductibilité des essais ne devait pas être mise en cause en modifiant la composition du bain. Après avoir préparé les spécimens, ils étaient nettoyés avec un solvant organique et ensuite aux ultra-sons, puis séchés dans une étuve. On voit l'aspect des échantillons à la figure 3.3.

3.1.2 Nitrure de bore (BN)

Nous avons soumis des échantillons de nitrure de bore hexagonal à des essais de corrosion. Des tiges de BN ont été préparées à partir d'une pièce provenant de la compagnie Carborundum. Les dimensions finales des échantillons étaient de 6.30 mm de diamètresur 75 mm de longueur. La surface de ces échantillons était très lisse (voir figure 3.4). Somme toute, leur forme extérieure était identique à celle des échantillons de céramiques alumineuses et alumino-siliceuses.

3.1.3 Revêtements céramiques

Tous les revêtements céramiques nécessaires aux essais nous ont été fournis par l'Institut de Génie des Matériaux du Conseil National de Recherche Canadien (IGM-CNRC) de Boucherville. Les divers types de revêtements qu'on nous a fait parvenir sont décrits au tableau 3.3. Aucun détail précis concernant les conditions de projection ne sera fourni dans le présent travail. On peut toutefois mentionner que la projection s'est faite

Tableau 3.2 Dimensions des tubes de céramiques alumineuses et alumino-siliceuses

Dimensions / type	Diamètre extérieur (mm)	Diamètre intérieur (mm)	Epaisseur de la paroi (mm)
Omegatite 450	6,30	4,40	0,95
Omegatite 350	6,30	3,20	1,50
Omegatite 300	6,30	4,40	0,95
Omegatite 200	6,30	3,20	1,50

Figure 3.3 Morphologie des échantillons de céramiques denses alumineuses et alumino-siliceuses utilisés.

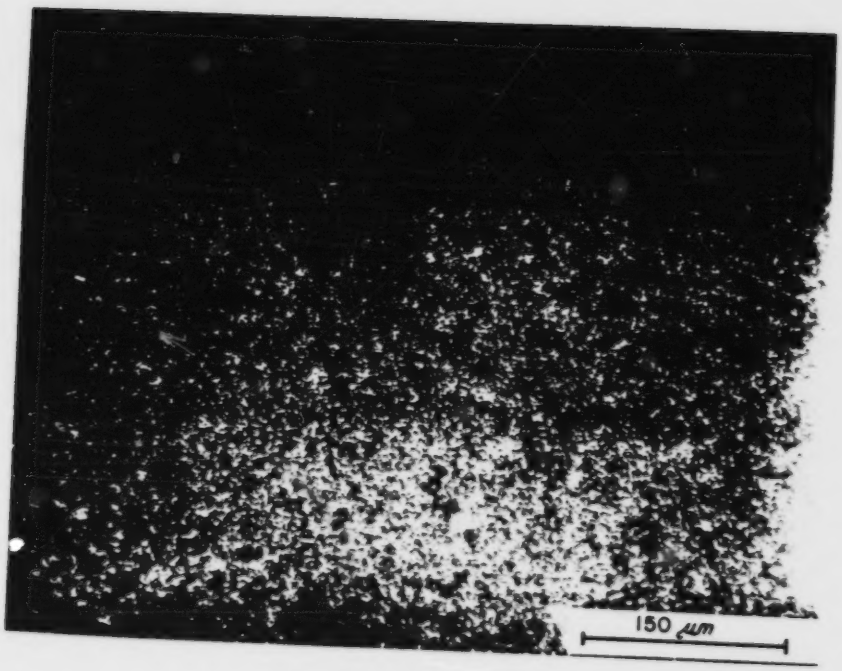


Figure 3.4 Portion d'une section diamétrale d'un échantillon de BN hexagonal.

Tableau 3.3 Caractéristiques des revêtements céramiques soumis aux essais de corrosion

Revêtement	Composition (% Vol)	Epaisseur moyenne (mm)
Diborure de titane (TiB_2)	Ti : 36,0 B : 15,0 Fe : 19,0 Ni : 30,0	0,150
Alumine (metco 105 SF)	Al_2O_3: 98,0 SiO_2 : 0,50 Autres: 1,50	0,270
Mullite (Metco Xp 1146)	Al_2O_3: 75,0 SiO_2 : 25,0	0,270
Chromite	Cr_2O_3: 99,0 Autres: 1,0	0,290
Alumine (Revêtement gradué)	Al_2O_3: 98,0 Autres: 2,0	NiCrAl : 0,080 NiCrAl+Al_2O_3 : 0,130 Al_2O_3 : 0,320
Zircone (Revêtement gradué)	ZrO_2 : 76,0	NiCrAl : 0,100 NiCrAl+ZrO_2-MgO: 0,120 ZrO_2-MgO: 0,270

en mode automatique avec parfois une finition manuelle. Tous les revêtements ont été fabriqués en passes successives. Le substrat était une tige cylindrique d'acier 1020 de 6.35 mm de diamètre et de 100 mm de longueur. Les revêtements étaient déposés sur une longueur de 75 mm à partir d'une extrémité des tiges.

La figure 3.5 illustre l'allure des revêtements à base de TiB_2. Ceux-ci ont la particularité d'être très irréguliers en termes de microstructure et d'épaisseur. Nous avons identifié certaines zones du substrat où il y avait absence totale de revêtement et d'autres où l'épaisseur dépassait de 100% l'épaisseur moyenne. Les pores ouverts sont nombreux, grossiers et de formes très irrégulières. De plus, l'ancrage du revêtement au substrat semble déficient.

Un revêtement typique d'alumine est illustré à la figure 3.6. On remarque une homogénéité de constitution plus importante que pour les revêtements à base de TiB_2. Les pores sont plus réguliers en dimension et en distribution. L'épaisseur est assez régulière et le revêtement remplit bien toutes les parties concaves de la surface du substrat. L'ancrage du revêtement est simplement mécanique. Nous n'avons pu déceler aucune zone où il y ait eu réaction chimique.

La figure 3.7 illustre la microstructure d'un revêtement de mullite. On constate que les pores sont très hétérogènes et que le revêtement n'a pas été déposé partout et uniformément sur le substrat d'acier. L'ancrage est presque inexistant.

Les revêtements de chromite sont illustrés à la figure 3.8. De tous les revêtements sans couche intermédiaire, ce sont ceux qui semblent posséder les meilleures qualités de départ. On voit qu'il y a un bon contact "revêtement-substrat", que le revêtement est d'épaisseur régulière, et possède une constitution homogène.

La figure 3.9 illustre le revêtement gradué à base d'alumine. On peut y distinguer trois zones distinctes. La première consiste en une couche de l'alliage de NiCrAl qui se marie très bien avec la surface du substrat. La deuxième est constituée d'un mélange contenant des proportions égales en volume de NiCrAl et Al_2O_3. Cette couche est donc un cermet. Quant à la couche supérieure, elle ne contient essentiellement que de l'alumine. Les caractéristiques physiques de cette dernière couche sont similaires à celles

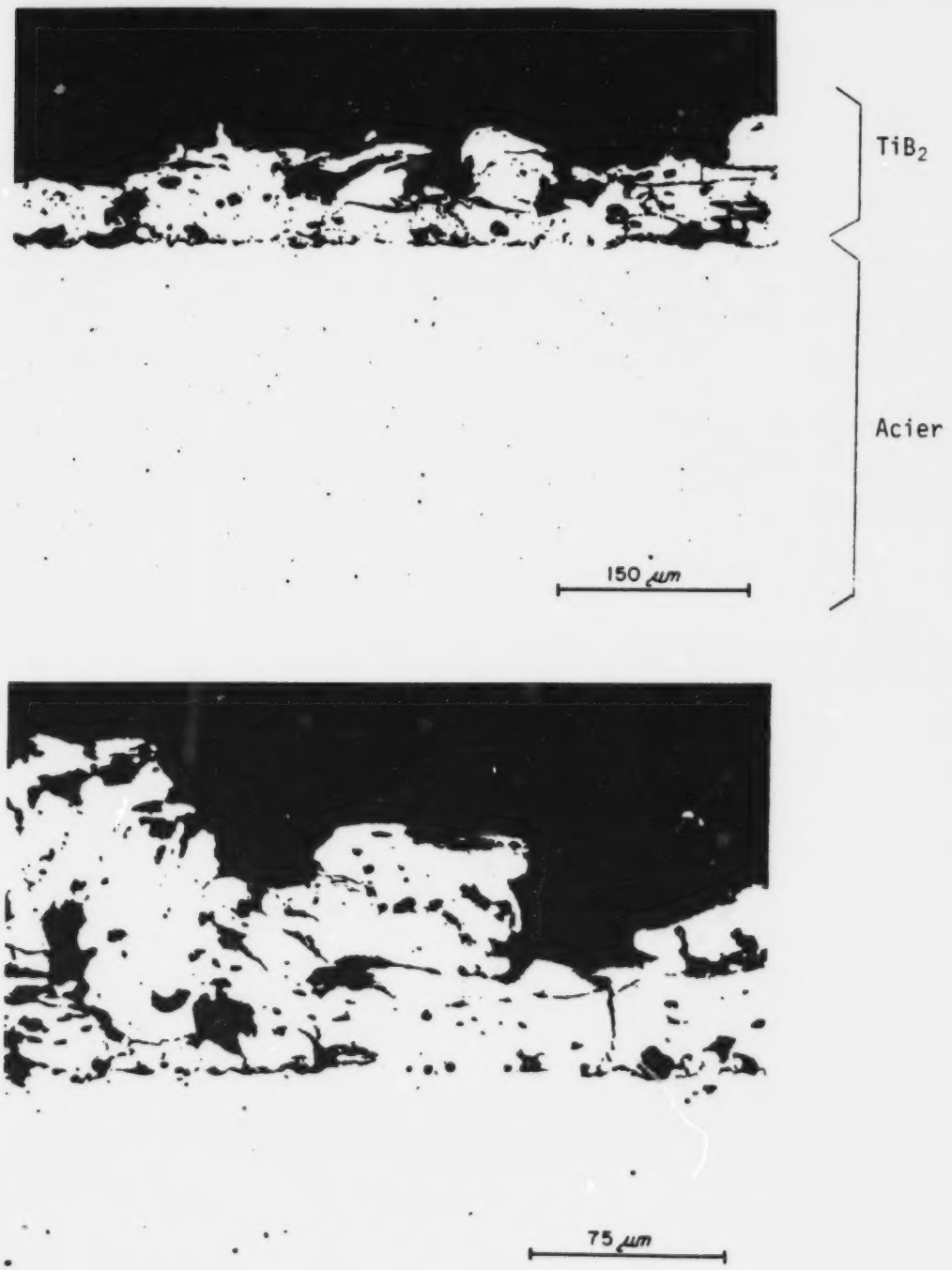


Figure 3.5 Morphologie d'un revêtement à base de TiB_2 (tel que reçu)

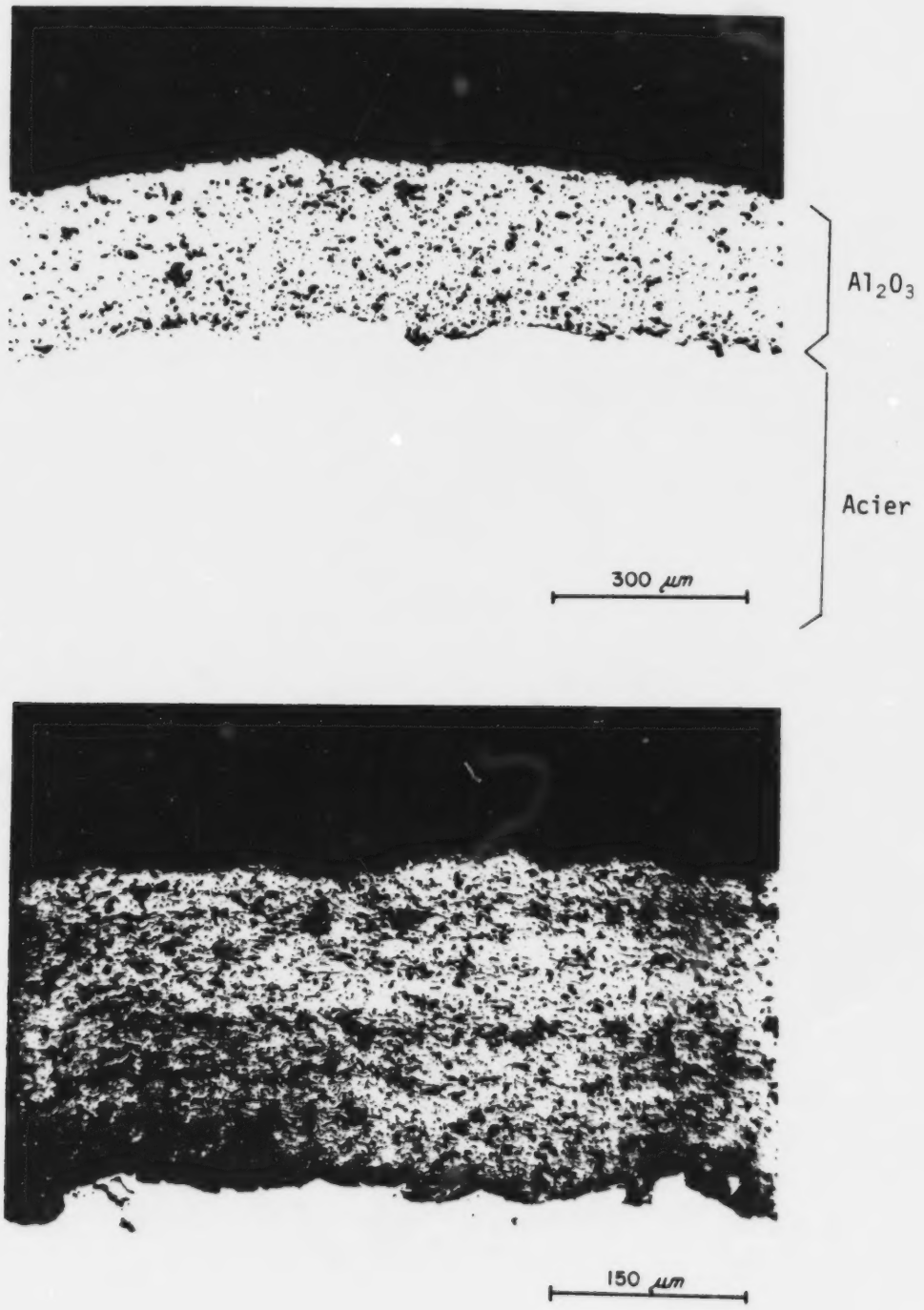


Figure 3.6 Morphologie d'un revêtement d'alumine (tel que reçu)

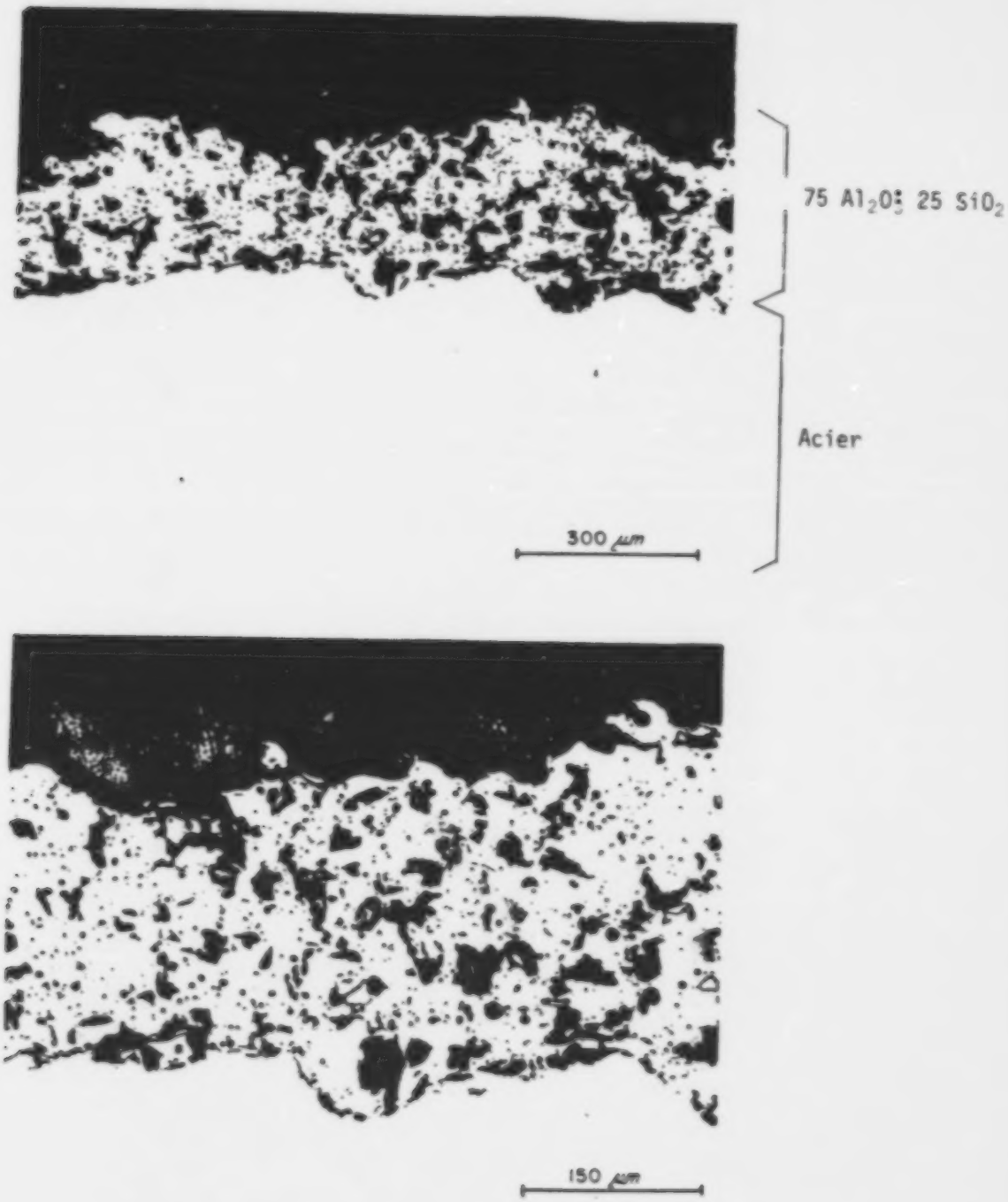


Figure 3.7 Morphologie d'un revêtement de mullite (tel que reçu)

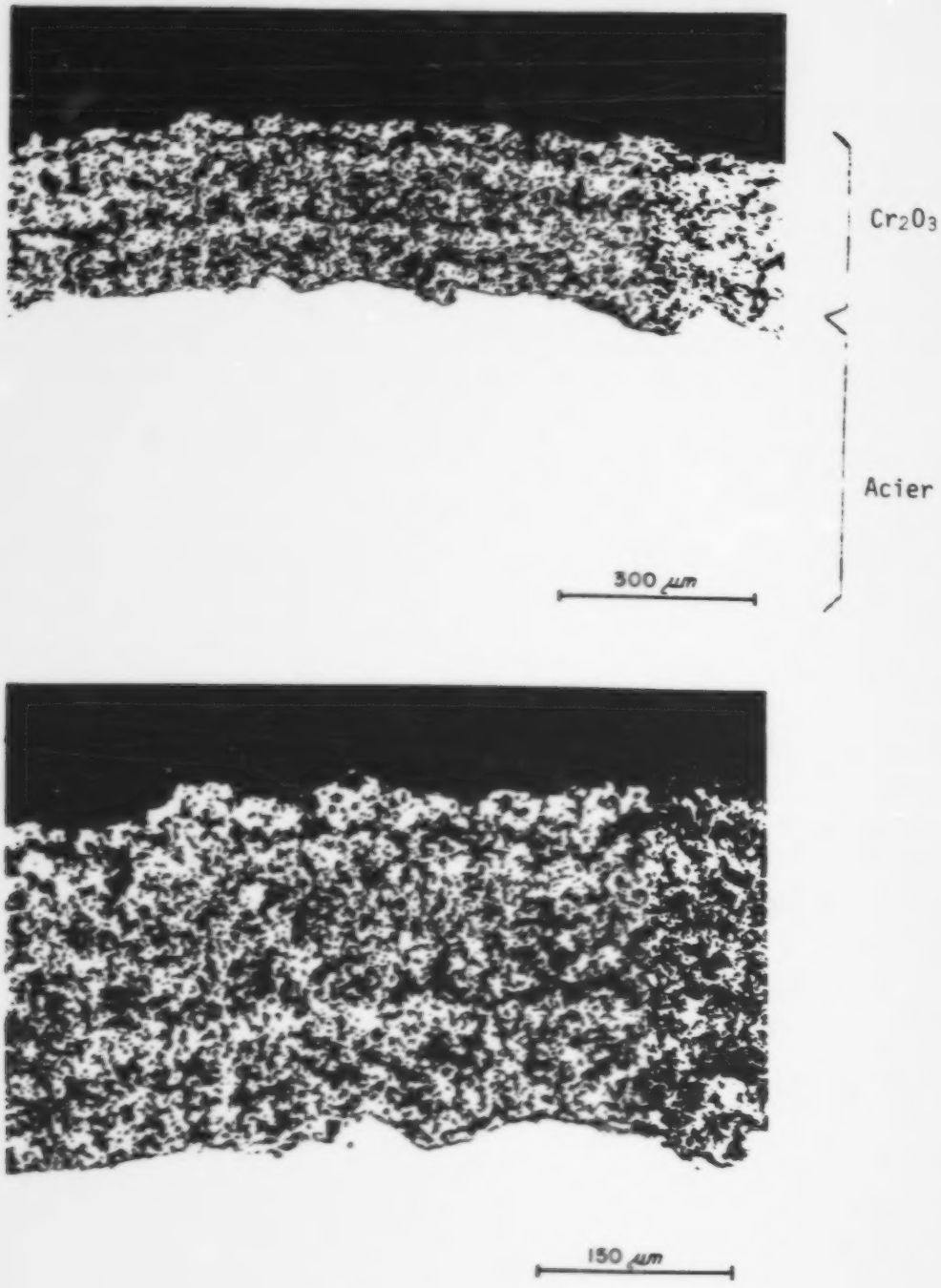


Figure 3.8 Morphologie d'un revêtement de chromite (tel que reçu)

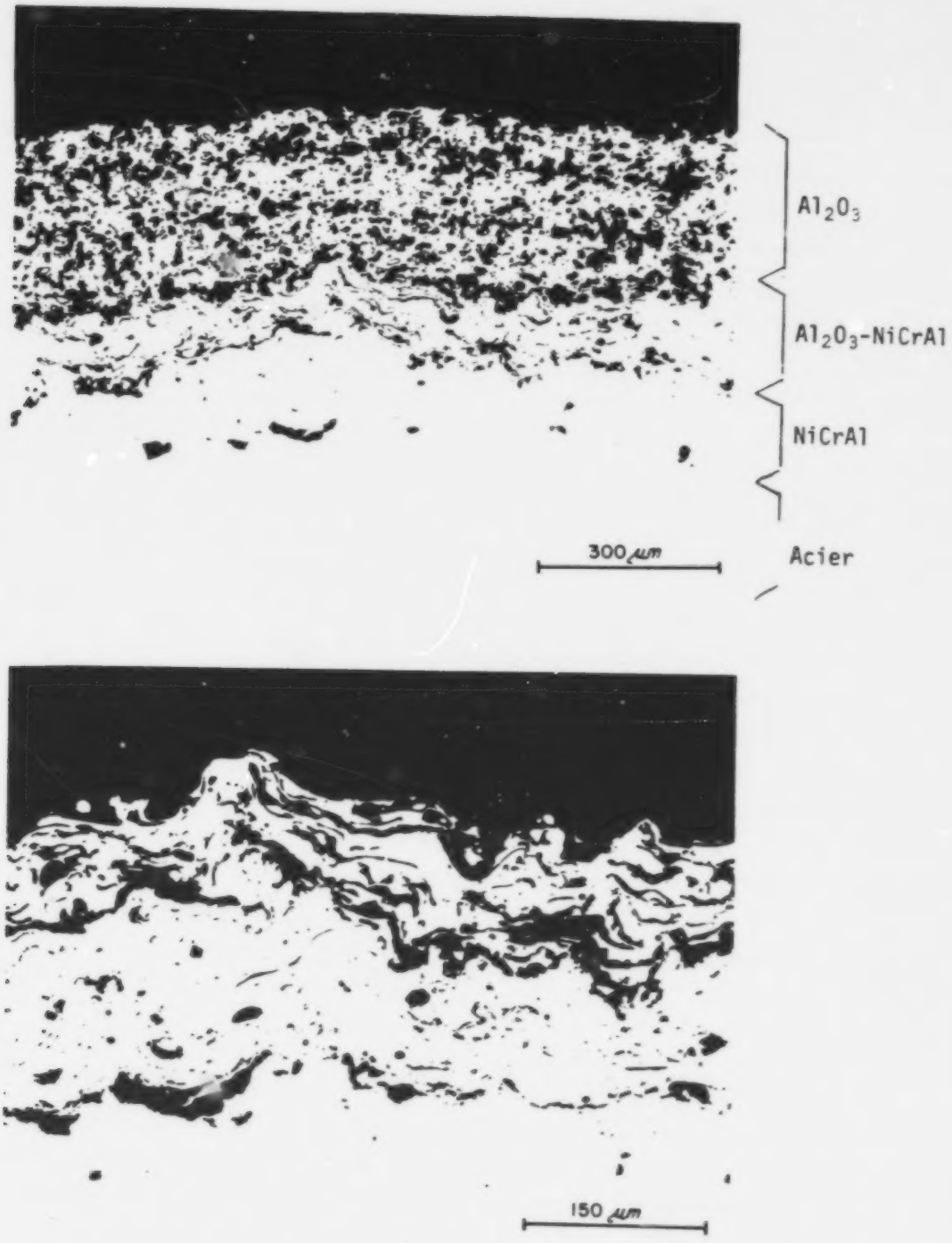


Figure 3.9 Morphologie d'un revêtement gradué à base d'alumine (tel que reçu)

des revêtements d'alumine sans couche intermédiaire décrits auparavant. On remarque que l'ancrage est meilleur.

A la figure 3.10 on peut voir un revêtement gradué à base de zircone contenant trois couches différentes. La couche directement appliquée sur le substrat est constituée de l'alliage NiCrAl; la deuxième est une couche de cermet contenant d'égales proportions en volume de NiCrAl et de ZrO_2 + MgO; la troisième est la couche de zircone stabilisée à la magnésie. Toutes ces couches ont été projetées par plasma. La figure 3.11 nous montre des tiges revêtues.

3.2 Description des montages

Nous avons utilisé le type d'essais dit du barreau plongeant. Des essais statiques et dynamiques ont été faits.

3.2.1 Essais statiques

Le montage utilisé pour les essais statiques est schématisé à la figure 3.12. Le creuset a été fabriqué à partir d'un ciment à base d'alumine. Sa capacité est de 370 cm^3 (1 Kg). La composition de l'aluminium utilisé pour tous les essais est donnée au tableau 3.4. Le creuset est placé dans un four à résistance. Après la fusion de l'aluminium, l'échantillon est introduit dans le bain et y est maintenu par un porte-échantillon en acier. La température du four est contrôlée par thermostat à ± 5°C. La température du bain est évaluée à partir d'un thermocouple chromel-alumel dont la jonction chaude est insérée dans une cavité située dans la paroi du creuset.

3.2.2 Essais dynamiques

Pour effectuer ces essais nous avons mis au point un dispositif plus élaboré que celui requis pour les essais statiques. La figure 3.13, donne une représentation schématique du montage utilisé. Il consiste en une cellule qui contient un creuset rempli d'aluminium liquide et d'un moteur d'entraînement auquel est couplé un porte-échantillon.

La figure 3.14 représente de façon détaillée la cellule d'essais. Son enceinte est un tube de Vycor. Le chauffage du bain se fait par induction par l'entremise d'un suscepteur tubulaire en graphite entourant le creuset. Celui-ci est identique à celui utilisé pour les tests statiques. L'aluminium

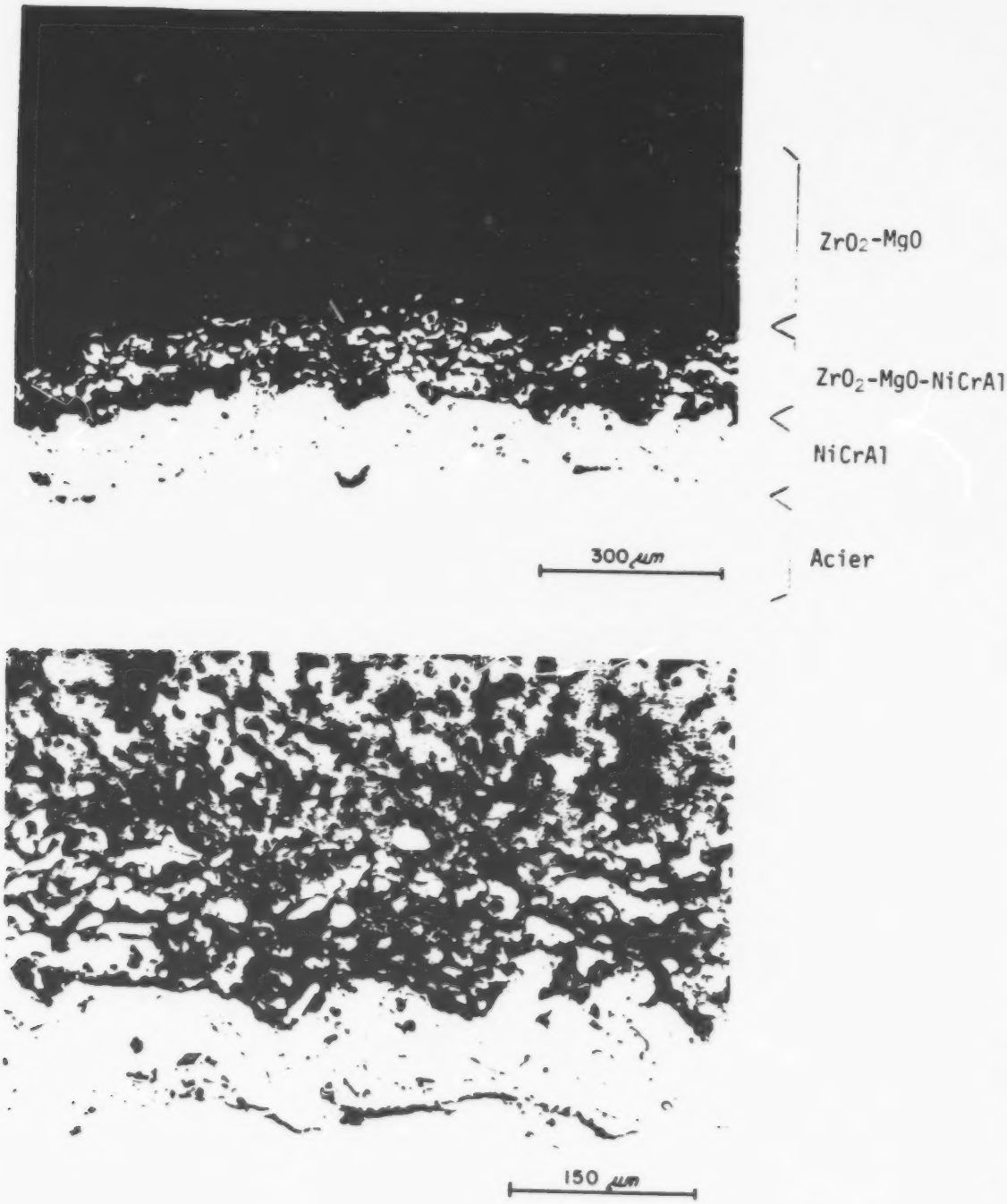


Figure 3.10 Morphologie d'un revêtement gradué à base de zircone (tel que reçu).

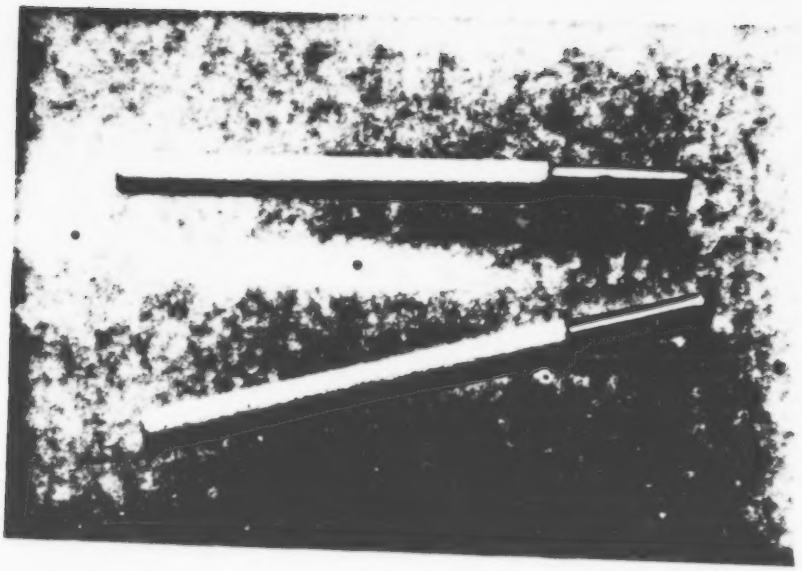
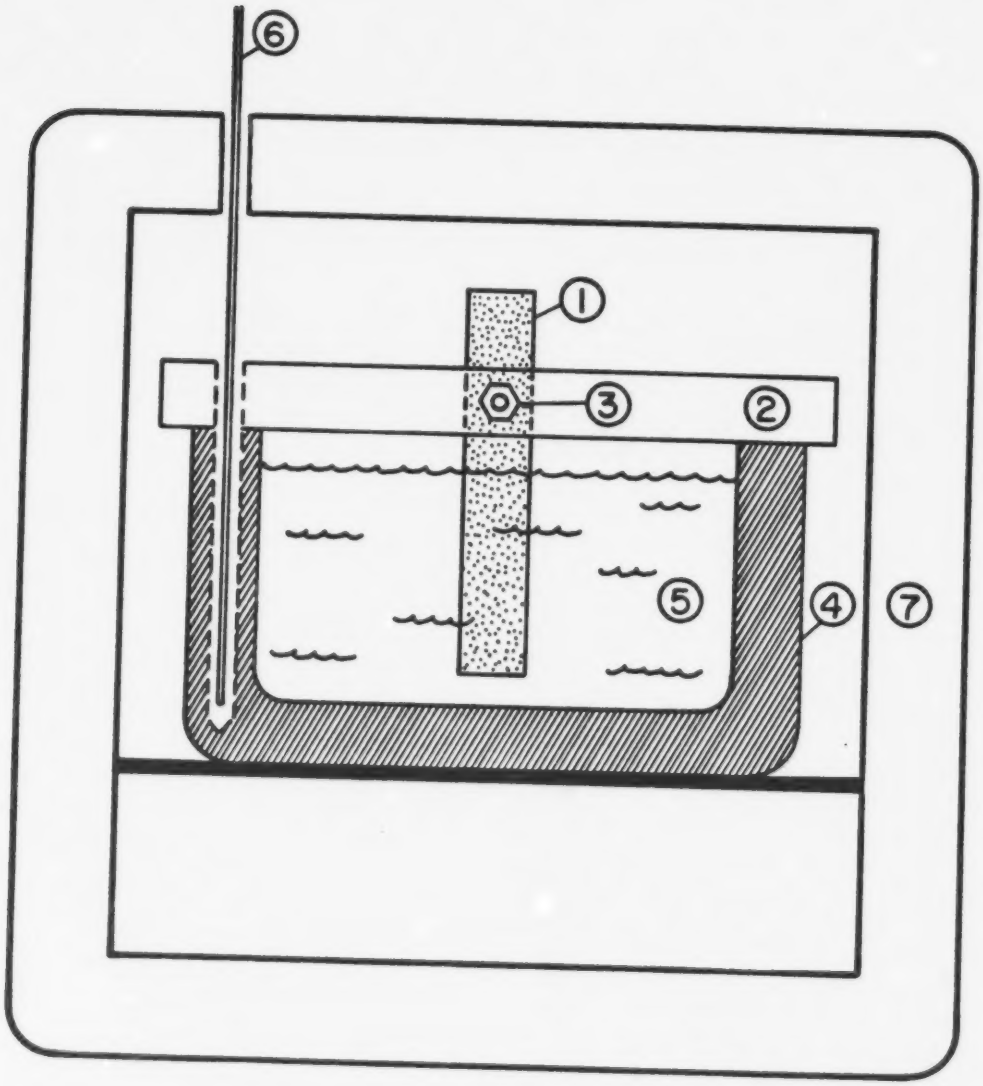


Figure 3.11 Echantillons avec revêtement gradué à base de zircone (tel que reçu)

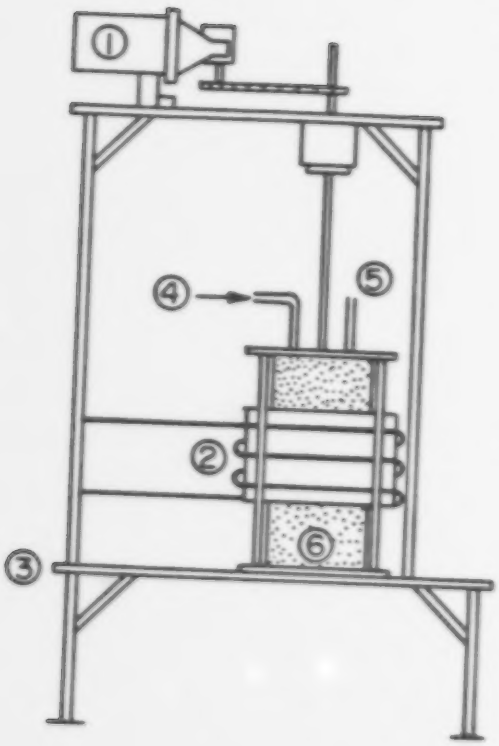


1 - ECHANTILLON
2 - PORTE-ECHANTILLON
3 - ECROU
4 - CREUSET
5 - ALUMINIUM LIQUIDE
6 - THERMOCOUPLE
7 - FOUR ELECTRIQUE

Figure 3.12 Schéma du montage employé pour les essais statiques.

Tableau 3.4 Analyse spectrochimique de l'aluminium utilisé dans tous les essais (% poids)

Cu	.002
Fe	.10
Mg	<.001
Mn	.001
Ni	.001
Si	.046
Ti	.003
Zn	.001
Bi	<.001
Cr	<.001
Pb	<.001
Sn	<.001
B	<.001
Be	<.0001
Ca	<.0001
Cl	<.0001
Co	< 0001
Ga	.014
Li	.0003
Na	.0004
Sr	<.0001
V	.008
Zr	<.01
Sb	.001
Al	Balance



① Moteur d'entrainement
② Inducteur à haute fréquence (700 K cycle)
③ Table
④ Gas Inerte
⑤ Thermocouple
⑥ Cellule d'essais

Figure 3.13 Vue générale du dispositif d'essais dynamique.

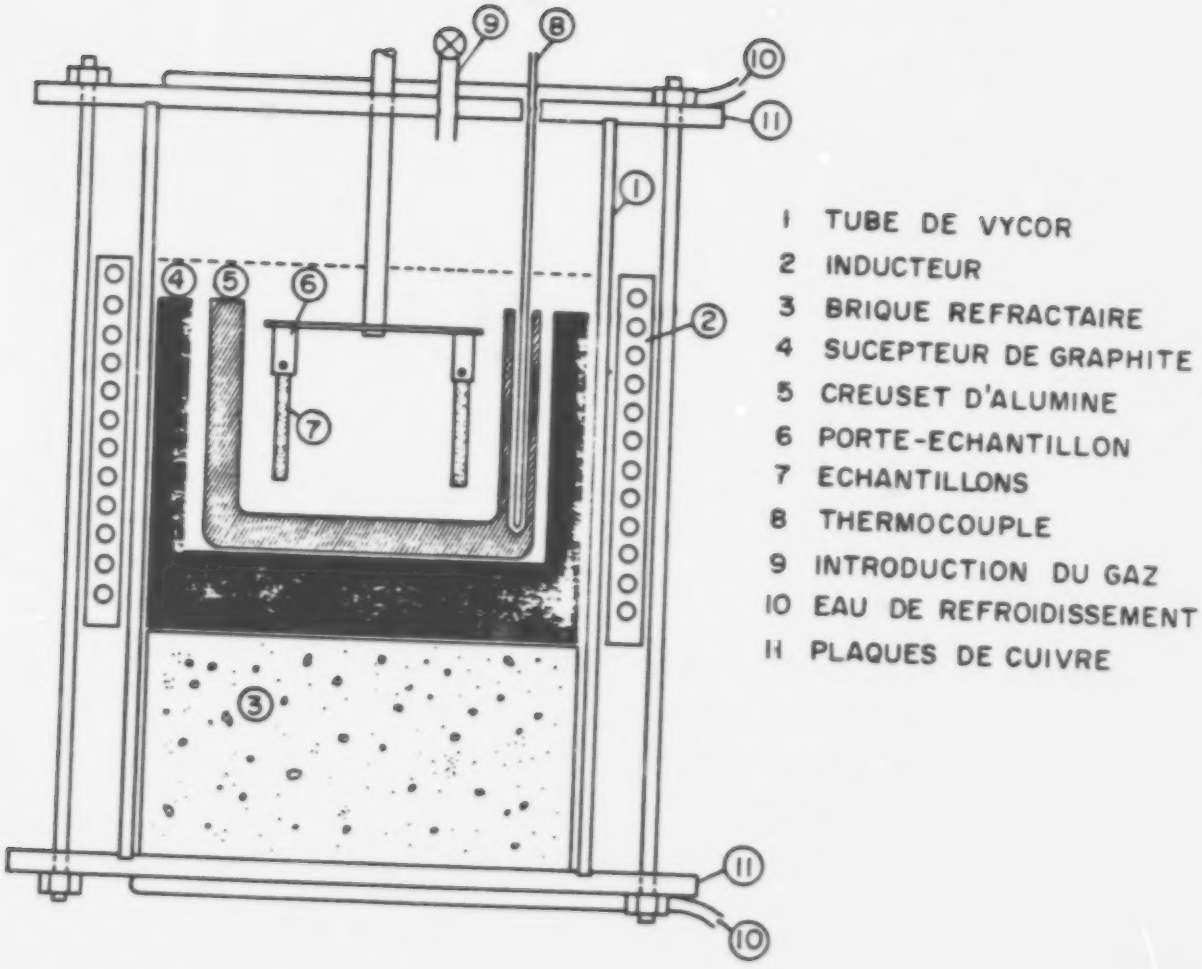


Figure 3.14 Schéma de la cellule d'essai de corrosion dynamique.

est aussi de même composition. L'ensemble est isolé par de la laine de graphite et par des briques réfractaires. Les extrémités du tube de Vycor sont bouchées par deux plaques de cuivre refroidies à l'eau. Il y a un joint d'étanchéité de caoutchouc entre les plaques de cuivre et le tube de Vycor. Sur le couvercle supérieur l'on retrouve un orifice pour l'entrée du gaz de protection (argon), un autre pour l'introduction d'un thermocouple et un troisième pour laisser passer la tige rotative porteuse des échantillons. Cette tige d'acier est filetée à son extrémité inférieure afin d'y fixer le porte-échantillon. Celui-ci est constitué de deux tubes d'acier dans lesquels sont introduits deux échantillons de façon symétrique par rapport au centre du creuset. La vitesse de rotation du support peut être variée. On utilise un thermocouple chromel-alumel introduit dans la paroi du creuset pour mesurer la température du bain. Celle-ci est maintenue constante à $\pm 5^{o}C$.

3.3 Méthode expérimentale

Tous les essais (statiques et dynamiques) ont été réalisés à $925^{o}C$. Ce choix a été influencé par deux facteurs. D'abord la cinétique des réactions "céramiques-métal liquide" est fortement influencée par la température (voir sec 2.1.5). De plus, la température de $925^{o}C$ devait rendre le milieu relativement agressif et de ce fait accentuer les phénomènes de corrosion tout en diminuant le temps requis pour les essais. En plus on sait que les conditions industrielles d'utilisation des céramiques en contact avec l'aluminium liquide se situent autour de cette température.

3.3.1 Essais statiques

Après avoir chauffé le creuset et son contenu jusqu'à $925^{o}C$ à un taux de $15^{o}C/min$, cette température est maintenue pendant 20 minutes avant d'introduire l'échantillon céramique dans le bain, ceci afin d'uniformiser la température de toute l'enceinte. Cette période permet également de préchauffer les échantillons. Des tests préliminaires nous avaient en effet démontré que l'introduction trop brutale des échantillons dans l'aluminium liquide provoquait des fissures dans les échantillons céramiques. Par la suite l'échantillon est introduit dans le bain. Durant les essais, l'extrémité inférieure des échantillons est plongée à 40 mm sous la surface du métal fondu, tandis que la partie supérieure ne vient jamais en contact avec le

liquide. Tous les tests de corrosions statiques se sont déroulés en atmosphère non-contrôlée (air). La surface de l'aluminium liquide subissait une faible oxydation. Nous avons également remarqué qu'aucune forme appréciable de convection ne se produisait dans le creuset.

L'aluminium est changé après trois essais afin de limiter les changements de composition.

3.3.2 Essais dynamiques

Pour les essais dynamiques on utilise le même taux de chauffage que pour les essais statiques (15°C/min). Pendant la montée de température du système les échantillons sont maintenus au voisinage de la surface de l'aluminium afin de les préchauffer adéquatement. Une fois la température du bain désirée atteinte (925°C), on la maintient constante durant 20 minutes afin d'uniformiser la température de la cellule avant l'introduction des échantillons dans le bain liquide. On immerge ensuite les échantillons dans l'aluminium (40 mm). Le moteur électrique est ensuite mis en marche. La vitesse de rotation de la tige support peut être variée de 0,30 à 2,0 rad/sec (2,75 à 19 tours/min), correspondant à des vitesses linéaires de 0,011 et 0,076 m/s des échantillons dans le bain. Tout au cours de la montée de température, de l'immersion et du refroidissement, de l'argon prépurifié est introduit dans la cellule en guise de protection. Un débit de 5 à 7 l/min assure une excellente protection.

Nous n'avons pas étudié systématiquement les mouvements de l'aluminium liquide dans le bain durant les essais, mais nous avons pu observer que le mouvement de rotation des échantillons provoque un léger mouvement de rotation de l'aluminium. Bien qu'assez faible ce mouvement réduit la vitesse relative des échantillons par rapport au bain. On peut soupçonner aussi que le bain est agité par l'effet des forces électrodynamiques engendrées par le chauffage à induction. L'agitation du bain a été négligée pour l'interprétation des résultats. Lorsque l'essai est terminé les échantillons sont sortis du bain et on laisse refroidir l'ensemble jusqu'à la température ambiante avant de récupérer les échantillons. Comme pour les essais statiques, l'aluminium est vidangé après trois essais afin de limiter l'effet de la contamination.

3.4 Techniques d'analyse

Pour chacun des échantillons nous n'avons conservé pour observations et analyses que la partie centrale de la section immergée éliminant le bout inférieur et la partie en contact avec la surface du bain. Nous voulions ainsi éviter d'obtenir des résultats affectés par les effets hydrodynamiques de bout ou par une composition différente de la surface. Un examen visuel des échantillons a été fait et a permis d'observer les variations de couleur et d'aspect après les essais. A ce stade, il était déjà possible de déterminer qualitativement l'aptitude de chacun des matériaux à résister à l'attaque par l'aluminium liquide. Après l'examen visuel sommaire, les échantillons étaient examinés par microscopie optique pour l'étude des diverses couches de réaction. Les techniques usuelles de préparation en vue des examens métallographiques ont été employées. Des sections minces ont été prélevées à divers endroits sur les spécimens et ont été montées dans une pastille de plastique. Le polissage a été effectué à partir de papier abrasif de carbure de silicium humide et, par la suite, sur des toiles garnies de poudres de diamant. Après plusieurs essais, nous avons jugé qu'il était préférable d'examiner les échantillons sans attaque chimique. Les échantillons les plus intéressants ont aussi été examinés en microscopie à balayage. Des analyses par diffraction des rayons-X et microsonde électronique ont aussi été faites.

3.5 Méthode d'évaluation quantitative de l'attaque

Lorsque la pénétration de l'aluminium liquide à la surface des échantillons était plus ou moins régulière le long du pourtour, la surface de l'échantillon était divisée en huit arcs d'égales longueurs pour l'analyse. Nous avons alors mesuré la profondeur maximale de pénétration dans chacune des pointes et utilisé la moyenne de ces valeurs comme profondeur de pénétration. Ces mesures étaient faites à l'aide d'un microscope optique muni d'un oculaire possédant une échelle graduée.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET OBSERVATIONS

4.1 Comportement des céramiques denses

Les résultats que l'on retrouve dans cette section ont été obtenus à l'aide des techniques expérimentales décrites au chapitre précédent. Chacun des échantillons a subi un nombre inégal de tests dépendant de son comportement vis-à-vis l'aluminium liquide. Le tableau 4.1 résume les résultats obtenus avec les céramiques denses.

4.1.1 Essais statiques de corrosion

A) Céramiques alumineuses (type 450)

Ces échantillons constitués d'alumine 99.8% pure n'ont subi aucune altération durant l'immersion statique dans l'aluminium liquide. Des périodes de séjour variant de quelques minutes à plus de 80 heures n'ont aucunement modifié l'aspect des échantillons. Aucune variation de volume ou de couleur n'a pu être notée. De plus, le film d'aluminium qui recouvrait l'échantillon après son retrait de l'aluminium liquide n'était pas adhérent et pouvait être enlevé facilement. L'examen microscopique a toutefois révélé la présence de fissures perpendiculaires à la surface des échantillons. L'aluminium liquide n'avait pas pénétré dans ces fissures.

B) Céramiques alumineuses (type 350)

Les échantillons d'alumine de type 350 se sont comportés

Tableau 4.1 Sommaire des essais effectués sur les céramiques denses de types 450, 350, 300, 200 et BN.

Nomenclature	Nature	Types d'essai	Durée (ks)	Réaction avec l'aluminium liquide
450-A	Al_2O_3 99.8%	Statique	1,8	Aucune réaction
450-B		Statique	10,8	Aucune réaction
450-C		Statique	288	Aucune réaction
450-D		Dynamique*	18	Aucune réaction
450-E		Dynamique*	36	Aucune réaction
350-A	Al_2O_3 99.0%	Statique	1,9	Aucune réaction
350-B		Statique	10,8	Aucune réaction
350-C		Statique	324	Aucune réaction
350-D		Dynamique*	18	Aucune réaction
350-E		Dynamique*	36	Aucune réaction
300-A	Al_2O_3 60.0% SiO_2 38.0%	Statique	0,9	Aucune réaction
300-B		Statique	1,8	Pénétration partielle
300-C		Statique	2,7	Pénétration partielle
300-D		Statique	3,6	Pénétration partielle
300-E		Statique	4,5	Pénétration partielle
300-F		Statique	5,4	Pénétration partielle
300-G		Statique	6,3	Pénétration partielle
300-H		Statique	7,2	Pénétration complète
300-I		Statique	36	Pénétration complète
300-J		Dynamique*	0,9	Pénétration partielle
300-K		Dynamique*	1,8	Pénétration partielle
300-L		Dynamique*	2,7	Pénétration partielle
300-M		Dynamique*	3,6	Pénétration partielle
300-N		Dynamique*	4,5	Pénétration complète
300-O		Dynamique*	36	Pénétration complète
200-A	Al_2O_3 55.4% SiO_2 42.0%	Statique	0,9	Aucune réaction
200-B		Statique	1,8	Pénétration partielle
200-C		Statique	2,7	Pénétration partielle
200-D		Statique	3,6	Pénétration partielle
200-E		Statique	4,5	Pénétration partielle
200-F		Statique	5,4	Pénétration partielle
200-G		Statique	6,3	Pénétration partielle
200-H		Statique	7,2	Pénétration complète
200-I		Statique	36	Pénétration complète
200-J		Dynamique*	0,9	Pénétration partielle
200-K		Dynamique*	1,8	Pénétration partielle
200-L		Dynamique	2,7	Pénétration partielle
200-M		Dynamique*	3,6	Pénétration complète
200-N		Dynamique*	36	Pénétration complète
BN-A	100% BN	Statique	180	Aucune réaction
BN-B		Statique	360	Aucune réaction
BN-C		Dynamique*	36	Aucune réaction
BN-D		Dynamique*	72	Aucune réaction

* Les essais dynamiques ont été faits à une vitesse de rotation de 0,95 rad/sec des échantillons dans l'aluminium liquide ce qui correspond à une vitesse linéaire ralative de 0,350 Cm/sec de l'échantillon par rapport à l'aluminium liquide.

comme les échantillons de type 450 durant les essais statiques. Les examens ont montré que ces échantillons ne subissaient aucune forme d'attaque et ce, même pour des périodes de plus de 90 heures. Comme pour l'alumine de type 450, l'aluminium ne semble pas mouiller la surface des échantillons immergés de type 350.

C) Céramiques alumino-siliceuses (type 300)

Les céramiques alumino-siliceuses de type 300 ont subi une forte altération par l'aluminium liquide durant l'immersion. La figure 4.1 illustre le type d'attaque qui s'est produit. On remarque un changement important de la couleur des échantillons partout où il y a eu une réaction. On constate que la région qui a réagi passe du blanc au gris sombre. Pour des temps d'immersion courts, l'attaque ne se produit pas sur toute la section des échantillons. La figure 4.2 met en évidence deux zones distinctes formées lors de l'attaque. La première est très foncée et mince. Derrière ce front se trouve une région très poreuse grisâtre. Une microstructure d'une région attaquée est illustrée à la figure 4.3. On remarque un changement important de la couleur des échantillons partout où il y a eu réaction avec l'aluminium liquide.

Nous avons fait une série d'essais pour déterminer l'influence du temps d'immersion sur l'épaisseur de la zone de réaction. Les résultats de ces essais sont donnés au tableau 4.2. C'est à partir de ce tableau qu'a été tracé le graphique de la figure 4.4. La droite a été obtenue après un lissage des données à l'aide de la méthode des moindres carrés. On voit qu'il y a une relation linéaire entre l'épaisseur de la zone de réaction et le temps d'immersion. On remarque aussi que la réaction initiale ne s'amorce qu'après un certain temps d'incubation (approx. 1.5 ks). Nous n'avons pas rapporté au tableau 4.2 les épaisseurs de réaction qui s'approchaient trop de l'épaisseur nominale de la paroi des tubes. Nous voulions ainsi éviter d'avoir des valeurs fausses ou non-représentatives.

Mis à part la réaction, nous n'avons décelé aucune dissolution ou érosion de la céramique par l'aluminium liquide. Les échantillons étaient fissurés de la même façon que les échantillons de types 450 et 350. Même si l'aluminium mouillait bien les spécimens, ces fissures ne contenaient pas d'aluminium.

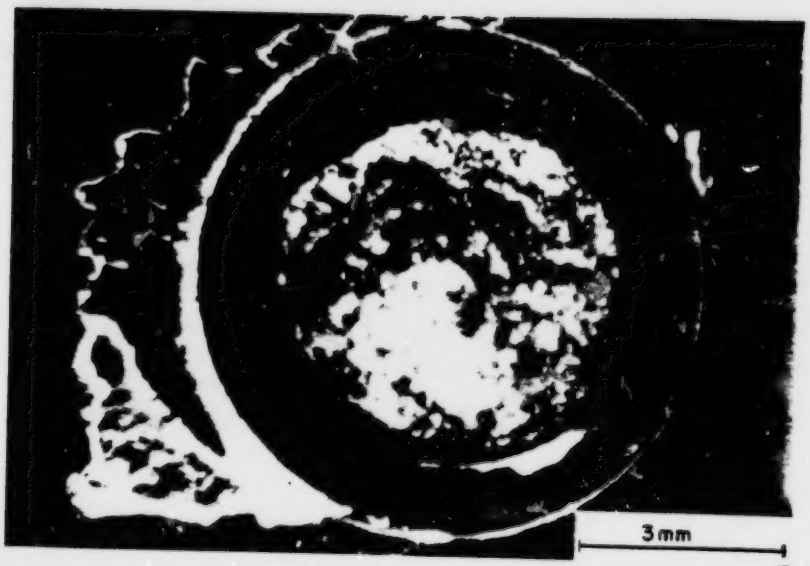
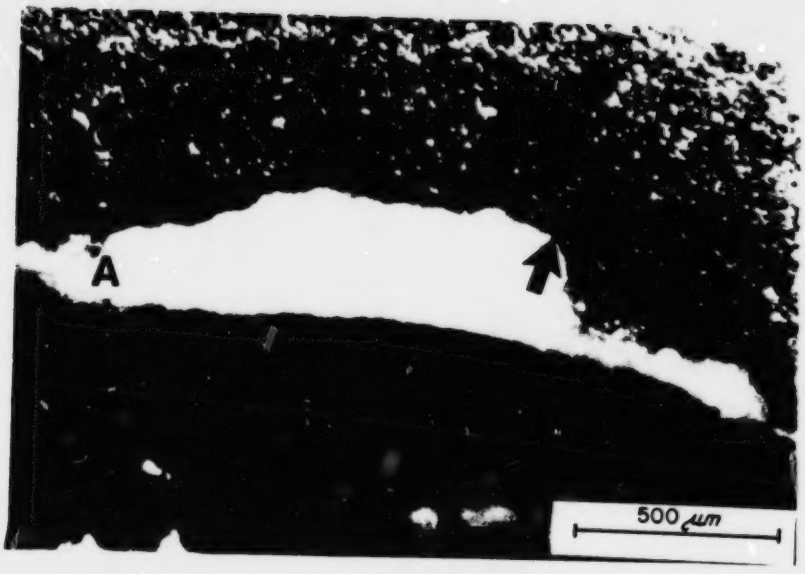


Figure 4.1 Section diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 300 après une immersion statique de 5,4 ks.



A) Zone non attaquée
B) Zone noire (flèches)
C) Zone grise

Figure 4.2 Portion de section diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 300 après une immersion statique de 5,4 ks.

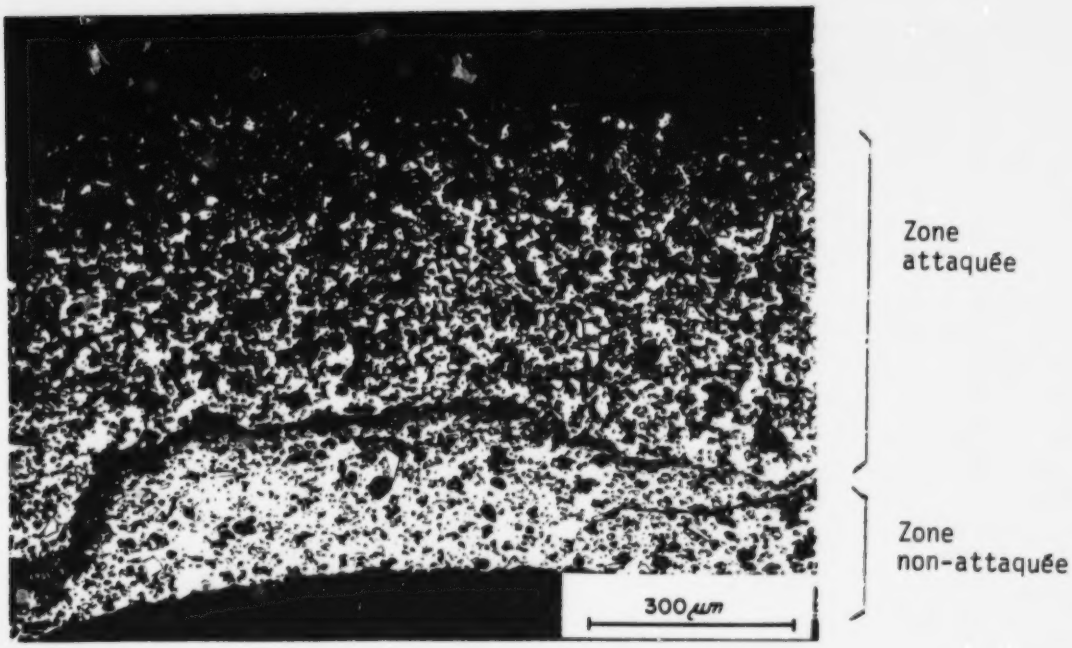


Figure 4.3 Microstructure typique d'une section diamétrale d'un échantillon de type 300 après une immersion de 5,4 ks.

Tableau 4.2 Résultats des essais effectués sur les céramiques alumino-siliceuses de types 300 et 200 pour divers temps d'immersions statiques.

TEMPS D'IMMERSION (Ks)	PROFONDEUR MOYENNE DE REACTION (mm)	
	TYPE 300	TYPE 200
0,9	0,00	0,00
1,8	0,11	0,09
2,7	0,17	0,20
3,6	0,65	0,40
4,5	0,73	1,02
5,4	0,92	1,09
6,3	0,95	1,34
7,2	-	1,50

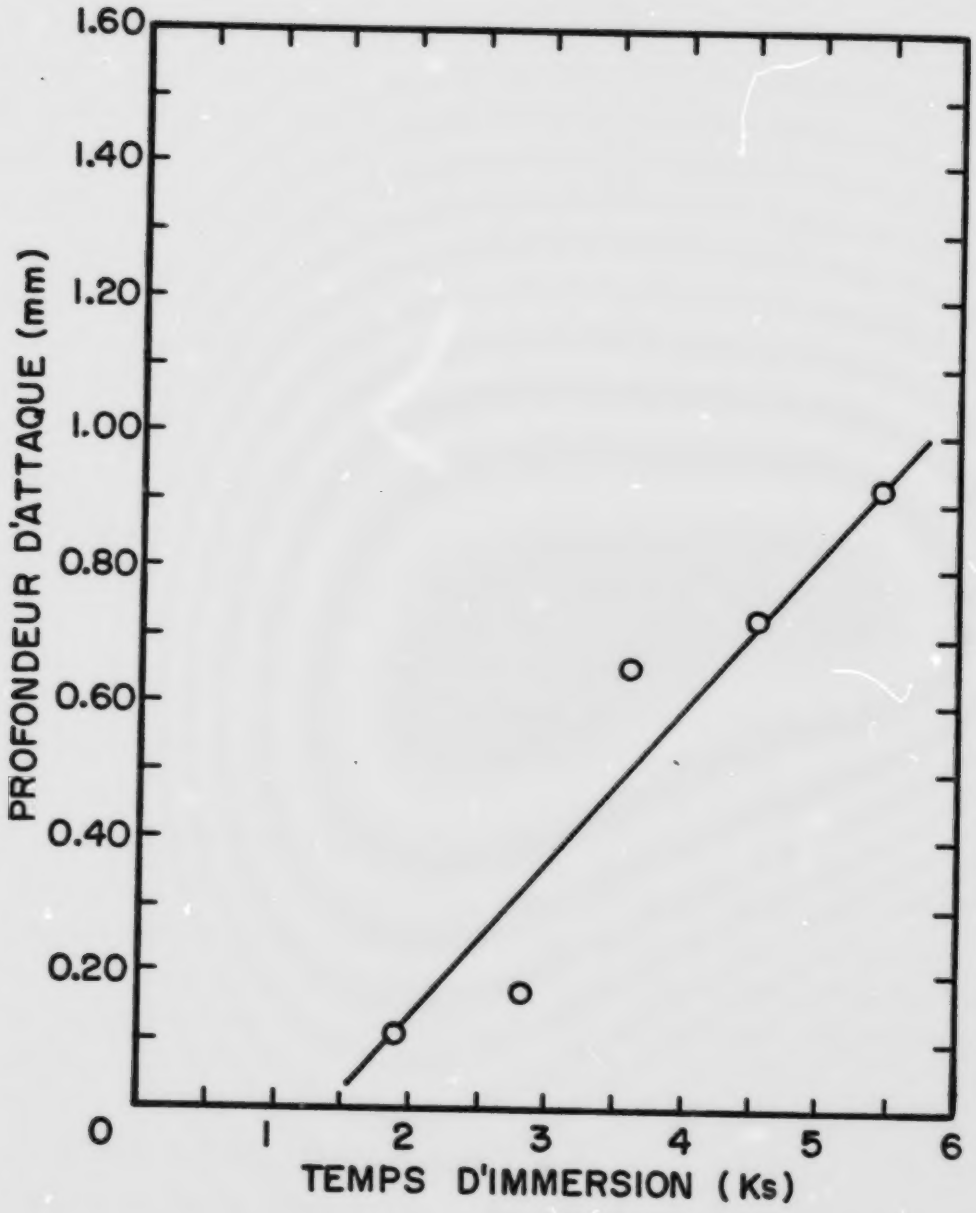


Figure 4.4 Profondeur moyenne de la zone de réaction en fonction du temps d'immersion statique d'une céramique de type 300.

D) Céramiques alumino-siliceuses (type 200)

La figure 4.5 montre une coupe d'un échantillon de type 200 soumis à un essai statique de 3.6 ks. On constate que ces échantillons ont un comportement comparable aux céramiques de type 300. La figure 4.6 illustre à grossissement plus élevé la section d'un spécimen. On y remarque les deux zones déjà identifiées lors de l'étude des céramiques de type 300. La figure 4.7 représente une microstructure typique d'une zone attaquée.

Pour ce type de céramique, nous avons également procédé à des essais d'immersion de diverses durées. Les résultats de ces essais sont rapportés au tableau 4.2 et illustrés à la figure 4.8. On remarque que le taux de réaction est très voisin de celui des échantillons de type 300, et qu'il y a aussi une période d'incubation d'environ 1.5 ks.

E) Nitrure de bore hexagonal

Nous n'avons décelé aucune forme d'attaque du nitrure de bore hexagonal par l'aluminium liquide. L'étude de la surface n'a révélé aucune corrosion localisée, aucune diffusion et aucune fissure. Un film d'aluminium qui recouvrait les échantillons après retrait du bain liquide pouvait être facilement enlevé après refroidissement. On peut voir à la figure 4.9 que la structure est demeurée intacte après une longue immersion.

4.1.2 Essais dynamiques de corrosion

L'ensemble des essais dynamiques décrits dans cette section s'est fait avec une vitesse de rotation des échantillons de 0.95 rad/s ce qui correspond à une vitesse relative linéaire de 3.5 cm/s des échantillons par rapport à l'aluminium liquide. Les caractéristiques de ces essais apparaissent au tableau 4.1.

A) Céramiques alumineuses (type 450)

Comme dans les essais statiques, ces céramiques d'alumine à 99.8 pure n'ont subi aucune dégradation lors des essais dynamiques.

B) Céramiques alumineuses (type 350)

Comme pour les essais effectués en mode statique, nous n'avons pu déceler aucune attaque de l'aluminium liquide sur les échantillons d'alumine à

Figure 4.5 Coupe d'un échantillon tubulaire de type 200 après une immersion statique de 3,6 ks.

Figure 4.6 Portion de section diamétrale d'un échantillon de type 200 après une immersion statique de 3,6 ks.

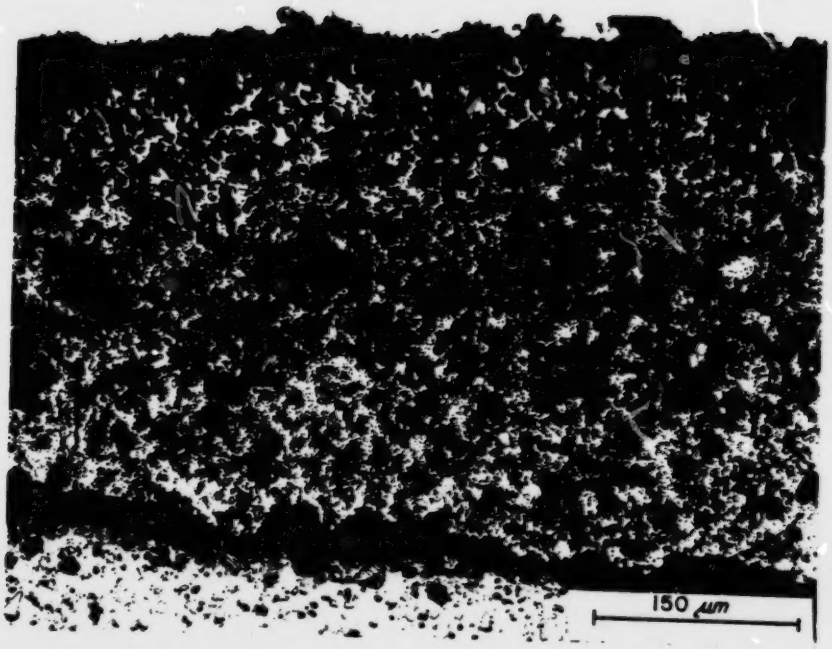


Figure 4.7 Microstructure typique d'une section diamétrale d'un échantillon de type 200 après une immersion statique de 3,6 ks.

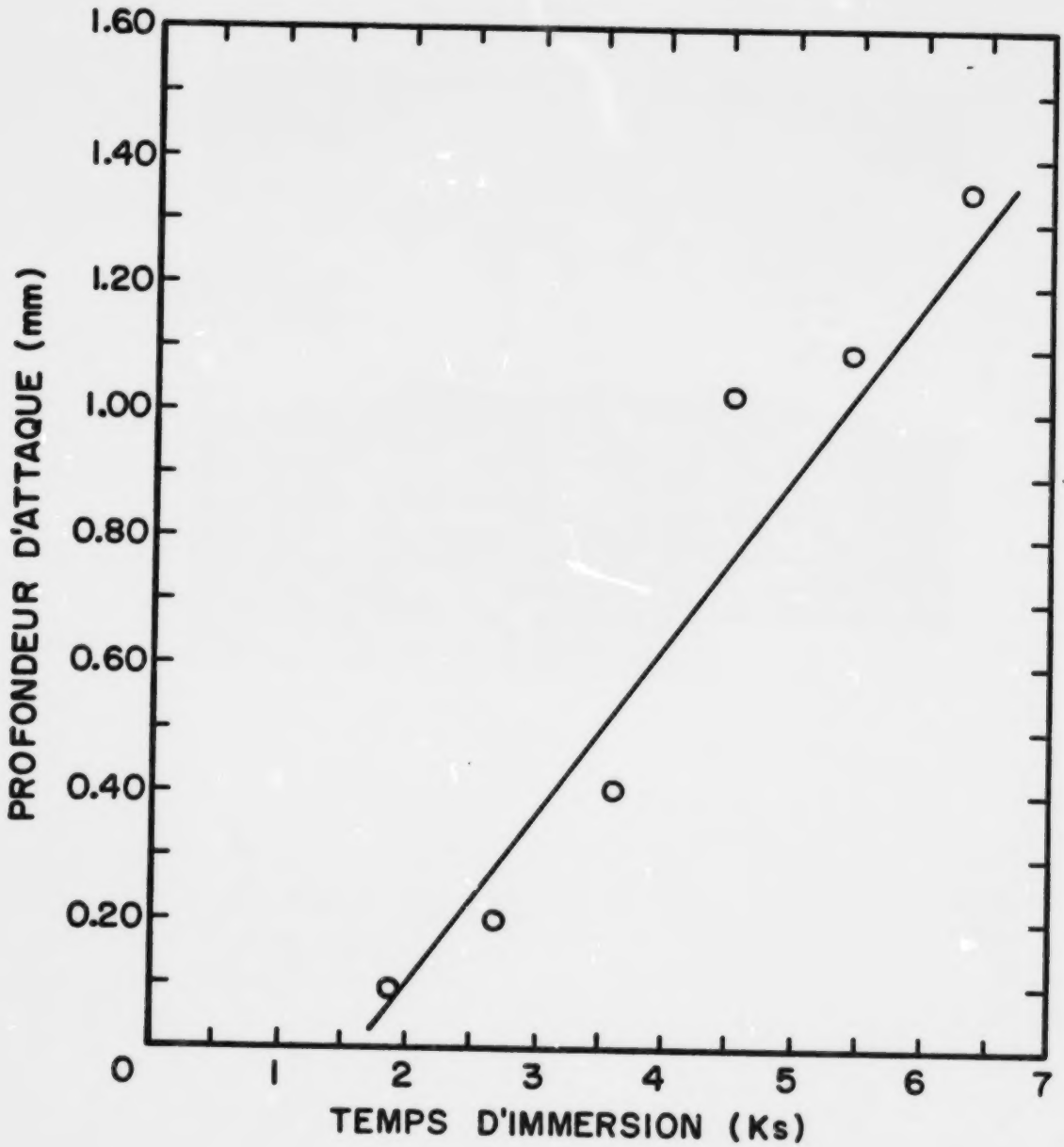


Figure 4.8 Profondeur moyenne de la zone de réaction en fonction du temps d'immersion statique d'une céramique de type 200.

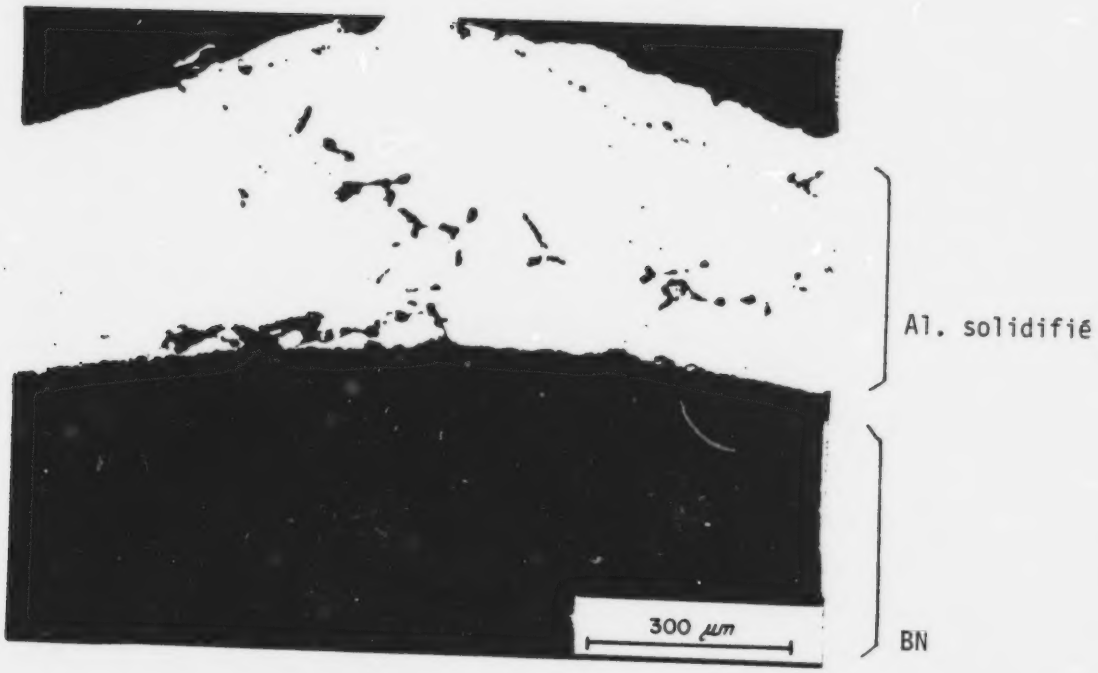


Figure 4.9 Section diamétrale d'un échantillon de BN hexagonal après une immersion statique de 360 ks.

99.0% durant les essais dynamiques même à la suite de périodes d'immersion prolongées.

C) Céramiques alumino-siliceuses (type 300)

Tous les échantillons alumino-siliceux de type 300 ont été attaqués par l'aluminium liquide. Le comportement général est similaire aux essais statiques, mais quelques détails intéressants ont été notés. Les figures 4.10 et 4.11 montrent des coupes d'un échantillon. On remarque que la zone attaquée présente une partie grisâtre d'aspect poreux et une autre zone de réaction plus foncée. Cette bande noire est plus épaisse que celle obtenue avec les essais statiques. L'attaque est assez uniforme sur toute la circonférence. Les écarts dans l'épaisseur de la zone de réaction sont beaucoup moins importants que pour les essais statiques. La figure 4.12 illustre la microstructure des zones de réaction.

Nous avons étudié l'effet du temps d'immersion sur la profondeur de réaction tout comme nous l'avions fait pour les essais statiques. Les résultats de ces tests sont regroupés au tableau 4.3 et à la figure 4.13. Deux points attirent l'attention: on constate d'abord que la droite de la figure 4.13 a une pente beaucoup plus forte que celle des essais statiques, ce qui indique un taux de réaction supérieur. De plus, on remarque que le temps d'incubation est faible (<0.3 ks).

D) Céramiques alumino-siliceuses (type 200)

Les résultats des essais dynamiques pour les échantillons de type 200 s'apparentent beaucoup à ceux qui ont été obtenus pour les échantillons de type 300. La réaction est uniforme le long de la circonférence des échantillons et la zone noire est considérablement plus épaisse que pour les tests statiques (voir figure 4.14 et 4.15).

On découvre aussi sur ces figures une sévère fissuration des échantillons. La figure 4.16 illustre une microstructure de la zone de réaction. On y remarque une forte concentration d'un produit de réaction le long du rebord de l'échantillon.

Nous avons fait une série d'essais pour relier l'effet du temps d'immersion à l'épaisseur de la zone de réaction. Les résultats de ces essais sont donnés au tableau 4.3 et à la figure 4.17. On remarque les mêmes caracté-

Figure 4.10 Coupe diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 300 après une immersion dynamique de 1.8 ks.

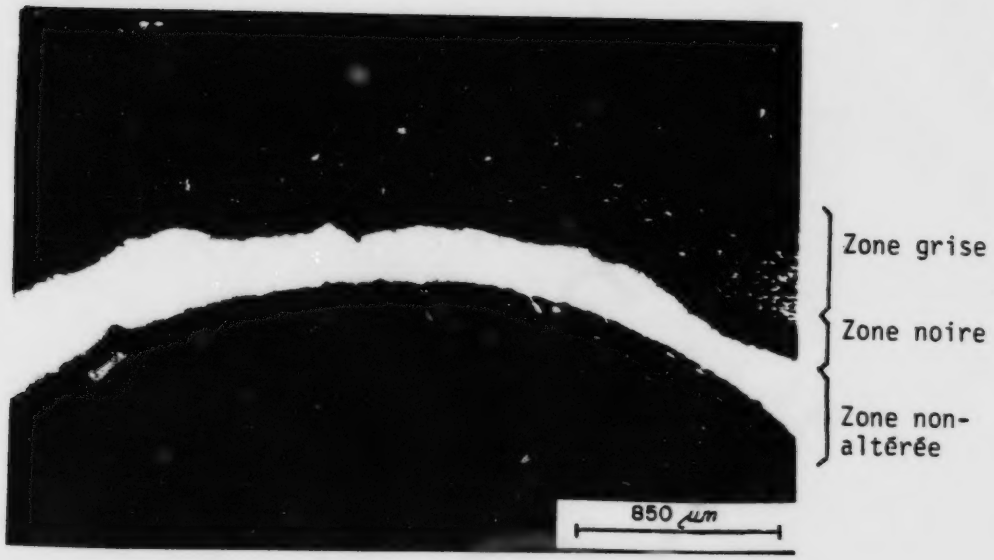


Figure 4.11 Portion d'une section diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 300 après une immersion dynamique de 1.8 ks.

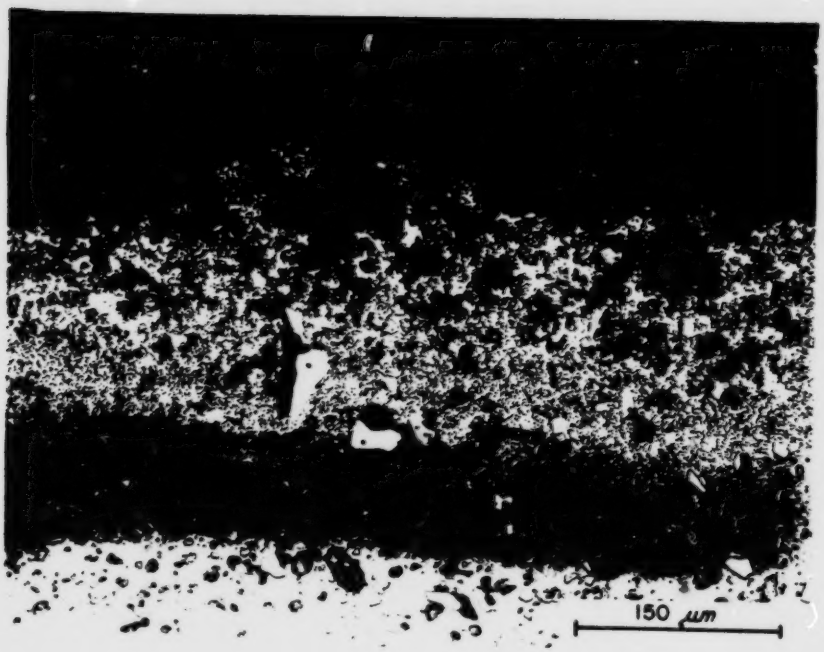


Figure 4.12 Microstructure typique d'une section diamétrale d'un échantillon de type 300 après une immersion dynamique de 1.8 ks.

Tableau 4.3 Résultats des essais effectués sur les céramiques alumino-siliceuses de types 300 et 200 pour divers temps d'immersions dynamiques

TEMPS D'IMMERSION (Ks)	PROFONDEUR MOYENNE DE REACTION (mm)	
	TYPE 300	TYPE 200
0,9	0,27	0,20
1,8	0,45	0,52
2,7	0,58	0,73
3,6	0,95	1,20
4,5	-	1,41
5,4	-	1,50

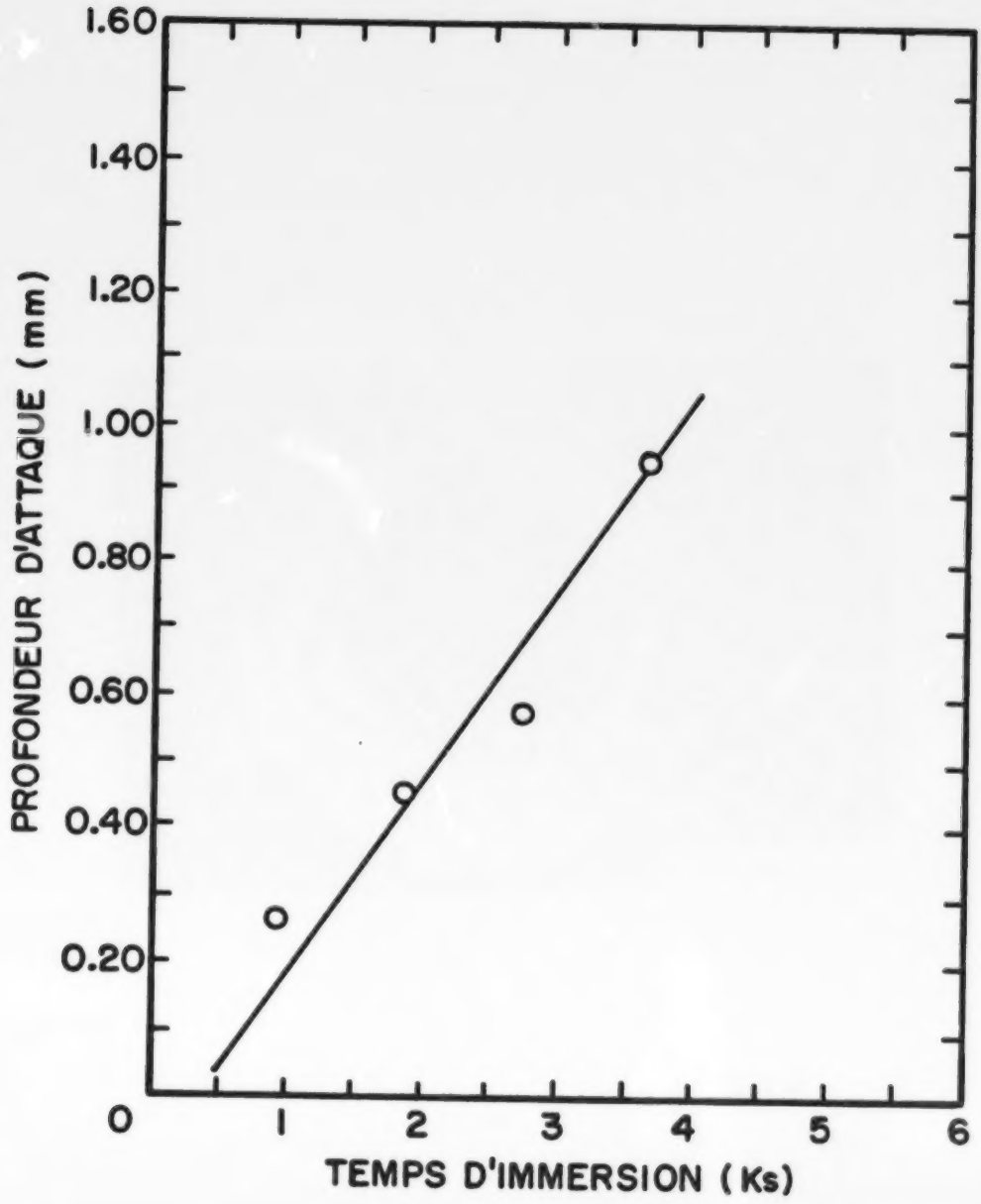


Figure 4.13 Profondeur moyenne de la zone de réaction en fonction du temps d'immersion dynamique d'une céramique de type 300 (0,95 rad/s).

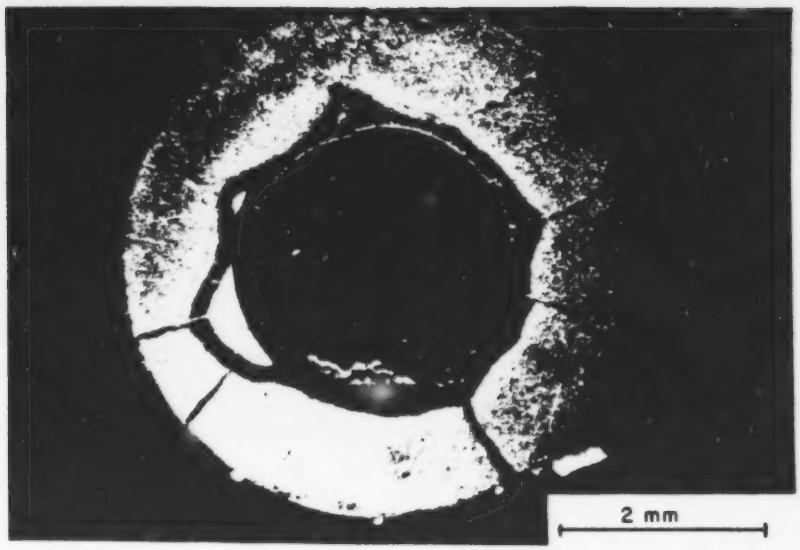


Figure 4.14 Coupe diamétrale d'un échantillon tubulaire de type 200 après une immersion dynamique de 4.5 ks.

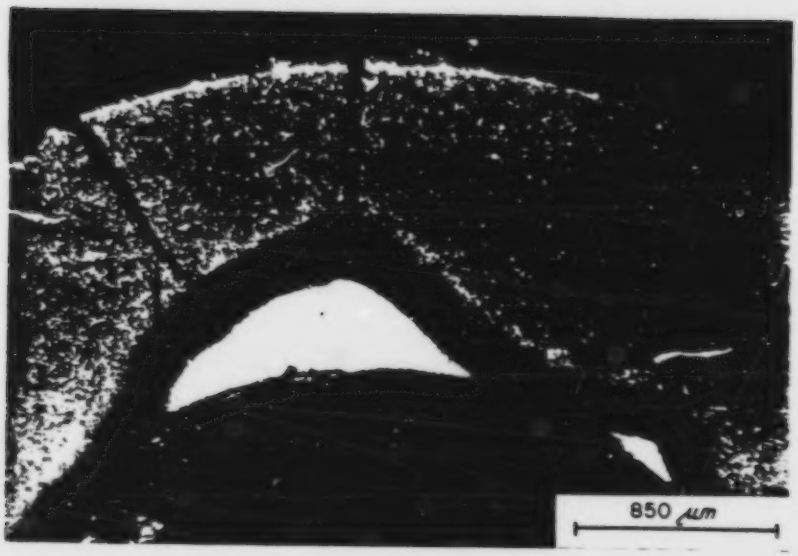


Figure 4.15 Portion de section diamétrale d'un échantillon de type 200 après une immersion dynamique de 4.5 ks.

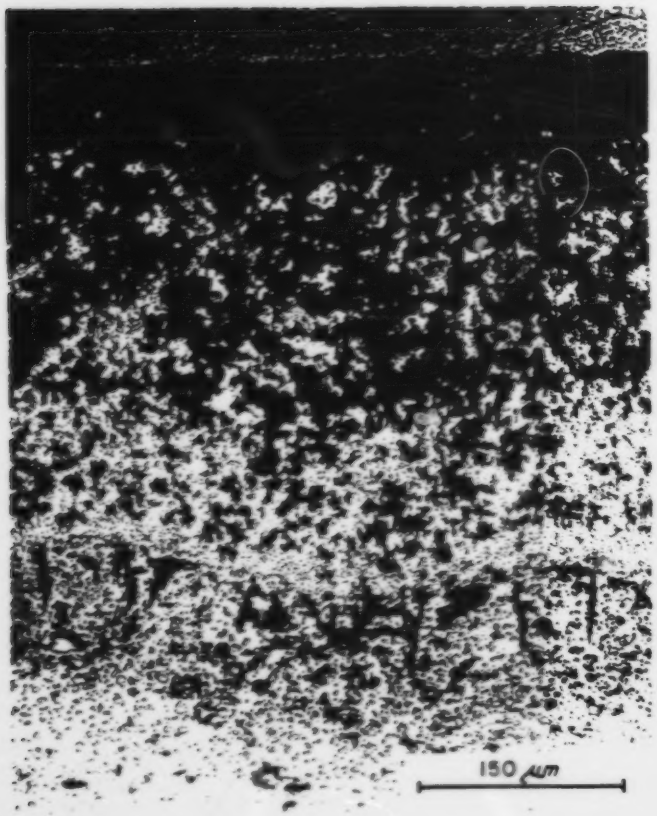


Figure 4.16 Microstructure typique d'une section longitudinale d'un échantillon de type 200 après une immersion dynamique de 4.5 ks.

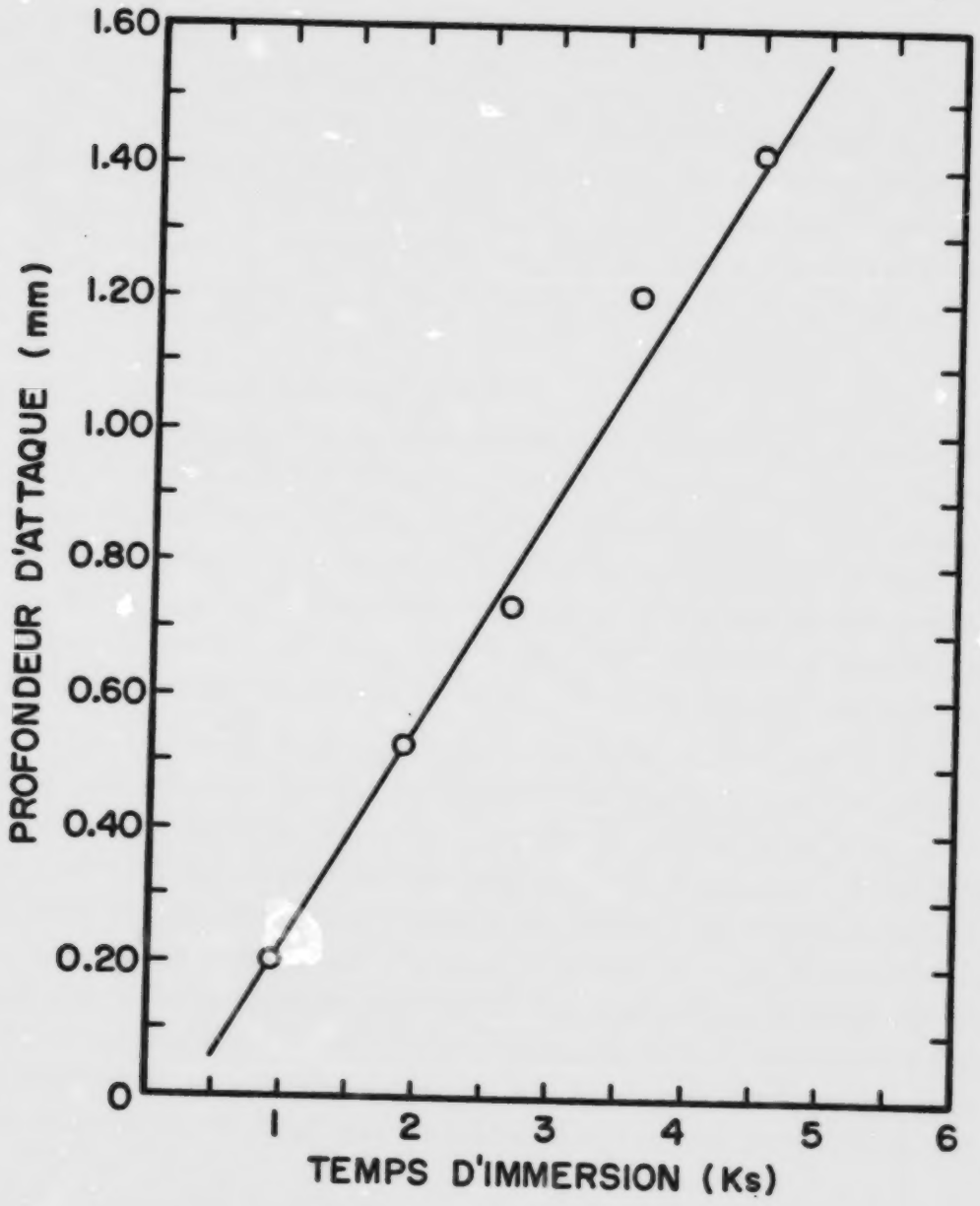


Figure 4.17 Profondeur moyenne de la zone de réaction en fonction du temps d'immersion dynamique d'une céramique de type 200.

ristiques que pour les céramiques de type 300, c'est-à-dire une augmentation de la profondeur de réaction avec le temps, une période courte d'incubation (≈0.3 ks) et un taux de pénétration sensiblement plus élevé que celui des essais statiques.

E) Nitrure de bore hexagonal (BN)

Les échantillons de nitrure de bore hexagonal n'ont subi aucune dégradation lors des essais dynamiques. Comme pour les essais statiques, il nous est aussi apparu que l'aluminium ne mouille pas la surface du nitrure de bore. En effet, le film recouvrant les échantillons après sortie du bain d'aluminium liquide pouvait être facilement arraché de la surface.

4.1.3 Effet de la vitesse de rotation

Les essais dynamiques rapportés à la section précédente ont tous été faits à la même vitesse de rotation de 0,05 rad/sec. Dans le but d'étudier l'effet de l'intensité de la convection forcée sur la corrosion des céramiques, nous avons réalisé une série d'essais. Une étude métallographique montre que la zone de réaction de ces échantillons possède les mêmes caractéristiques que les échantillons soumis aux tests dynamiques à 0.95 rad/s au cours desquels nous avons varié la vitesse de rotation des échantillons.

Les résultats de ces essais sont donnés au tableau 4.4 et à la figure 4.18. La courbe a été tracée à partir d'un lissage des données selon la méthode des moindres carrés. Tous les essais ont été faits avec les céramiques de type 300 et pour des périodes fixes de 30 minutes. On remarque que le taux de pénétration croît d'abord rapidement avec une augmentation de la vitesse de rotation et qu'il se stabilise ensuite. Une étude métallographique montre que la zone de réaction de ces échantillons possède les mêmes caractéristiques que les échantillons soumis aux tests dynamiques à 0.95 rad/s, c'est-à-dire une zone noire épaisse, une attaque uniforme et une accumulation de produits de réaction près du rebord extérieur des échantillons.

4.1.4 Analyse de la réaction

Dans le but d'identifier les diverses phases formées lors de l'attaque, nous avons procédé à des analyses en microscopie à balayage et par microsonde électronique.

Tableau 4.4 Résultats des essais de corrosion dynamiques à diverses vitesses de rotation (temps constant de 1.8 Ks)

VITESSE DE ROTATION (rad/s)	PROFONDEUR MOYENNE DE REACTION (mm)
0,00	0,11
0,30	0,27
0,45	0,30
0,55	0,46
0,73	0,41
0,95	0,45
1,26	0,48
1,46	0,44
2,00	0,42

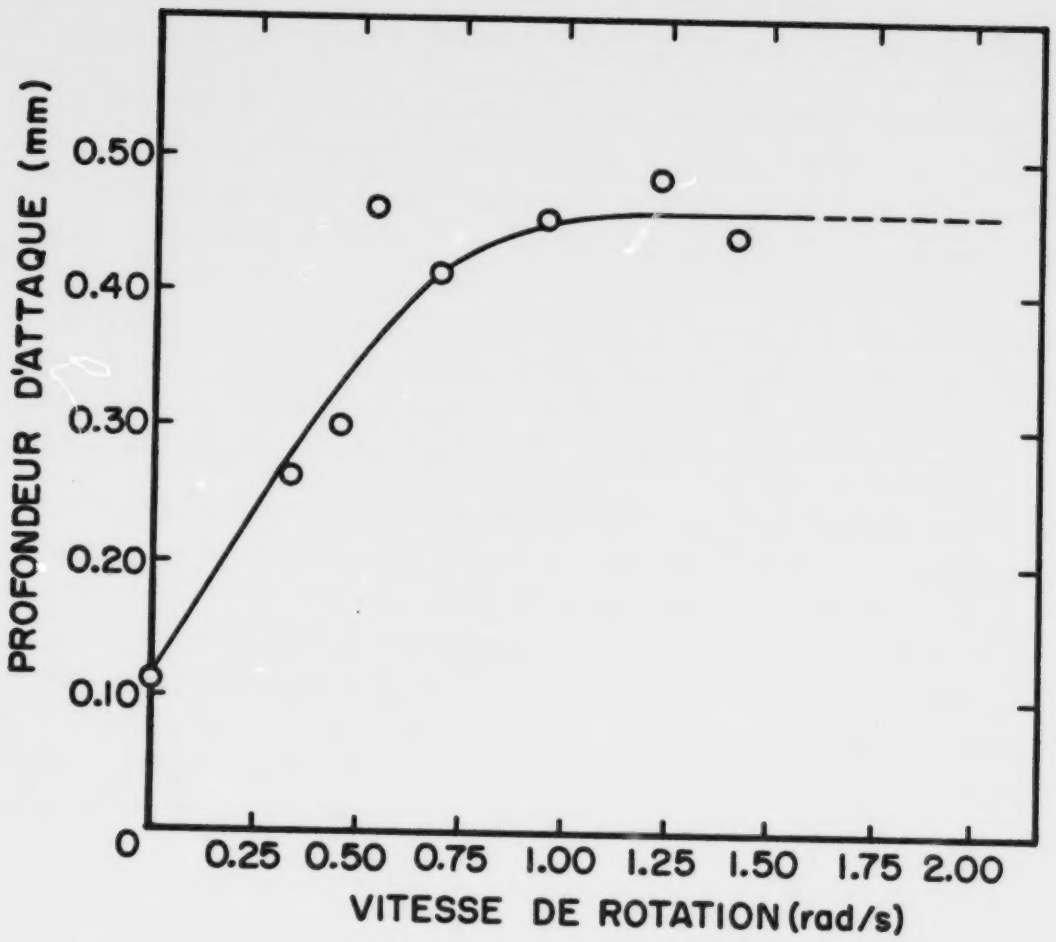


Figure 4.18 Effet de la vitesse de rotation des échantillons sur la profondeur moyenne de la zone de réaction (temps constant de 1.8 Ks)

La figure 4.19 montre la structure d'une céramique alumino-siliceuse de type 300 telle que reçue. On y remarque des nodules de corundun noyés dans une matrice de sillimanite. La figure 4.20 montre la même céramique après une immersion dynamique (zone grise). La structure très poreuse est constituée de corundun et de résidus d'aluminium élémentaire dispersés. La figure 4.21 nous montre l'interface entre la zone noire formée au cours des essais (voir figure 4.11 et 4.15) et la zone non altérée de l'échantillon. On peut voir que le front de réaction laisse derrière lui un squelette de corindon.

Les analyses à la microsonde électronique nous ont renseigné sur la composition des zones formées lors de la réaction. Le shéma de la figure 4.22 montre la proportion relative de l'aluminium et du silicium à travers la zone de réaction d'un échantillon de type 300 soumis à un essai statique. On remarque une forte baisse du contenu en silicium dans la zone noire. Cette baisse s'accentue dans la zone grise. Le contenu en aluminium dans les différentes zones est complémentaire de celui du silicium. Nous avons pu déterminer à l'aide de standard que le silicium apparaît sous forme métallique partout dans la zone attaquée (zone noire et zone grise).

Les variations des contenus en aluminium et silicium dans un échantillon soumis à un essai dynamique sont illustrées shématiquement à la figure 4.23. La distribution est analogue à celle des échantillons soumis aux essais statiques sauf pour la surface extérieure de l'échantillon où il y a une forte accumulation de silicium métallique. La figure 4.24 représente une microstructure de la zone de surface où l'on distingue l'accumulation de silicium. Encore une fois la proportion d'aluminium que l'on retrouve dans l'échantillon varie inversément par rapport à celle du silicium.

Afin de déterminer la nature de chacune des zones identifiées, nous avons procédé à des analyses par diffraction des rayons-x. Nous avons analysé trois types d'échantillons alumino-siliceux de type 300. Un échantillon tel que reçu, un échantillon ayant subi une immersion dynamique comprenant une zone grise, une zone noire et une zone non altérée; et un échantillon ayant subi une immersion dynamique prolongée constitué exclusivement d'une zone grise. Nous avons pu conclure que la zone noire ne contenait pas de composés différents de ceux contenus dans la zone grise.

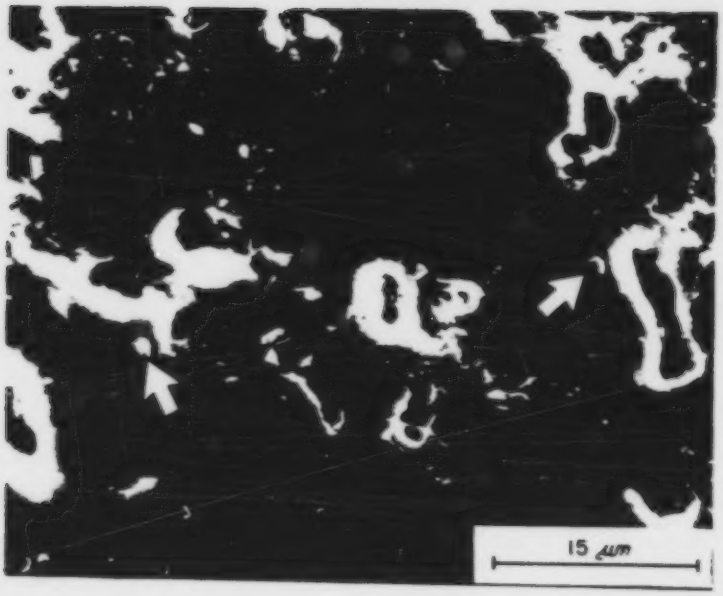


Figure 4.19 Microstructure d'une céramique de type 300 telle que reçue (Les flèches indiquent des nodules de corindon).

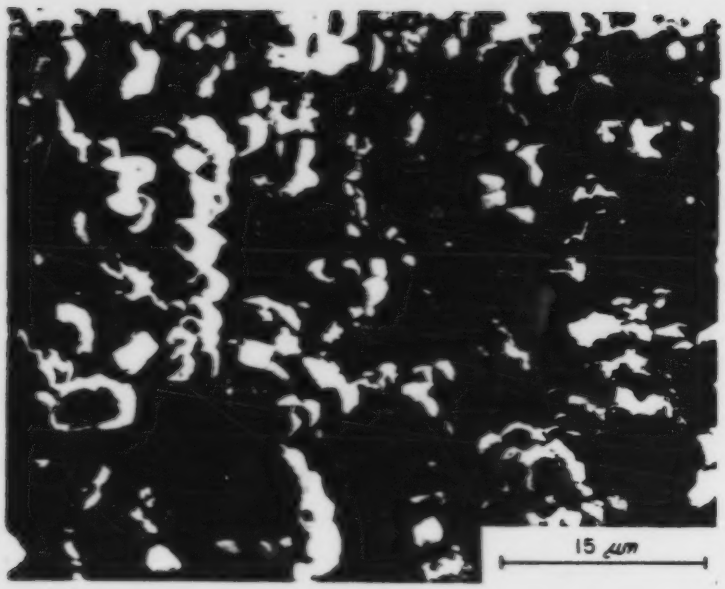


Figure 4.20 Microstructure de la couche de surface de la zone attaquée (zone grise) d'une céramique alumino-siliceuse de type 300 (immersion dynamique de 1.8 ks).

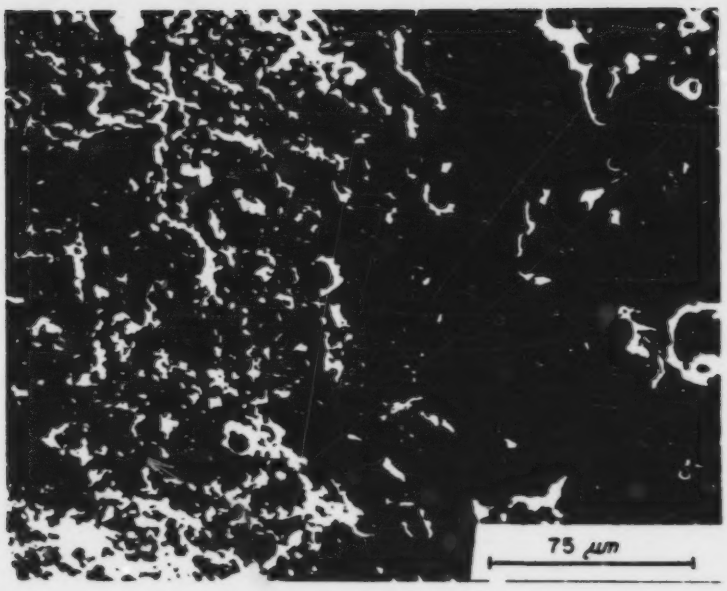


Figure 4.21 Microstructure montrant l'interface entre la zone attaquée et la zone non altérée d'une céramique alumino-siliceuse de type 300 (immersion dynamique de 1.8 ks).

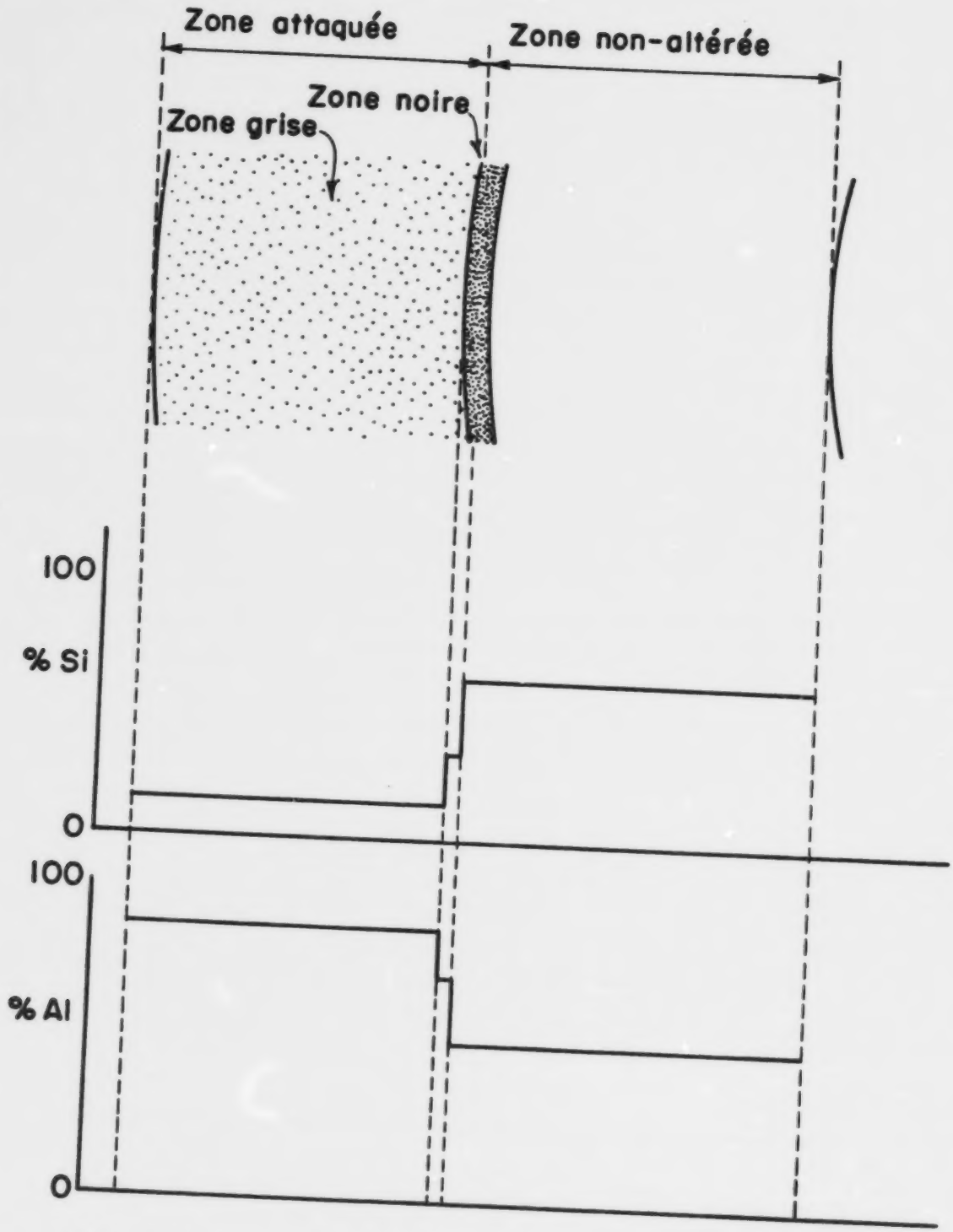


Figure 4.22 Variation des contenus en Si et en Al à travers la zone attaquée d'une céramique alumino-siliceuse de type 300 après un essai statique (4.5 Ks).

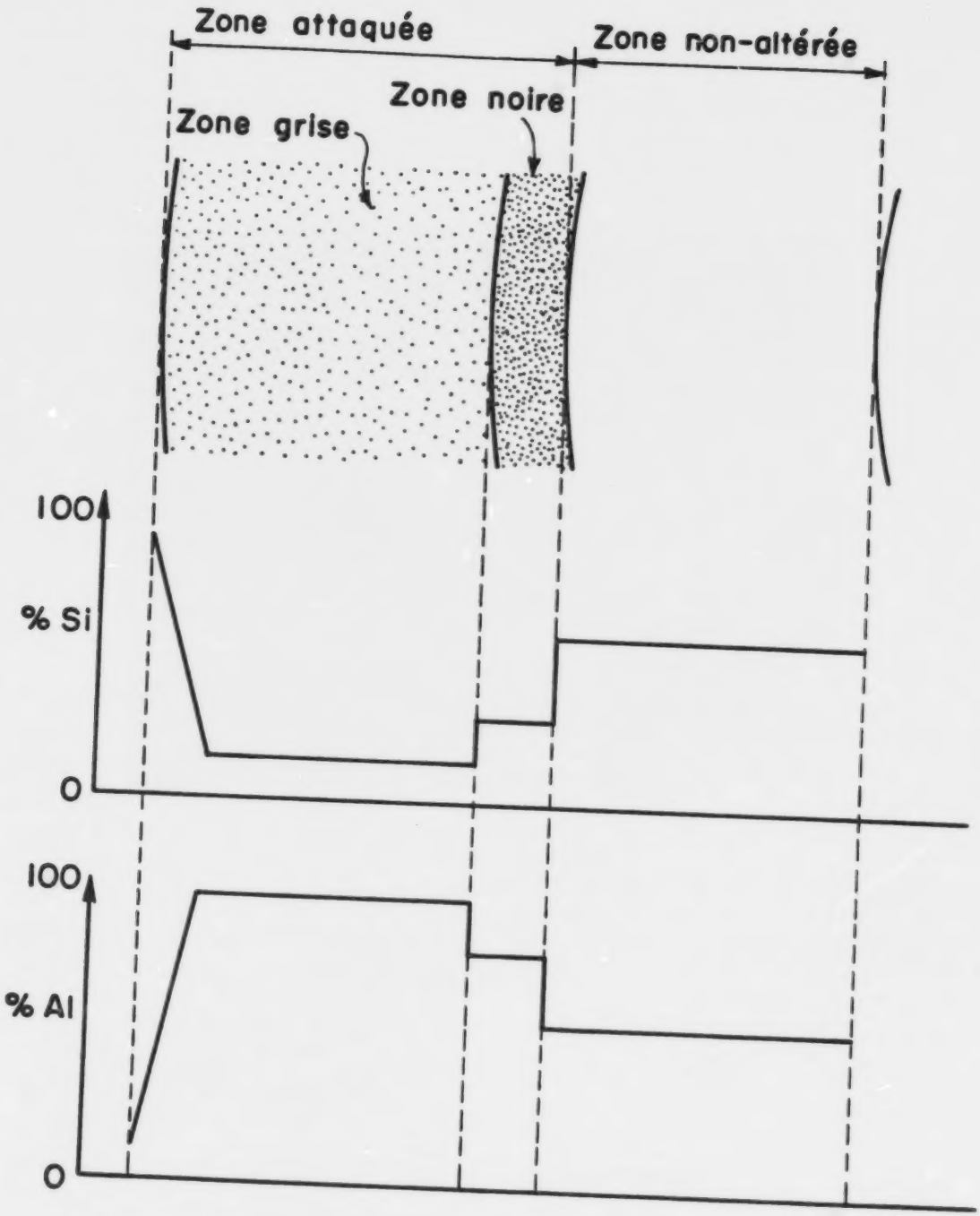
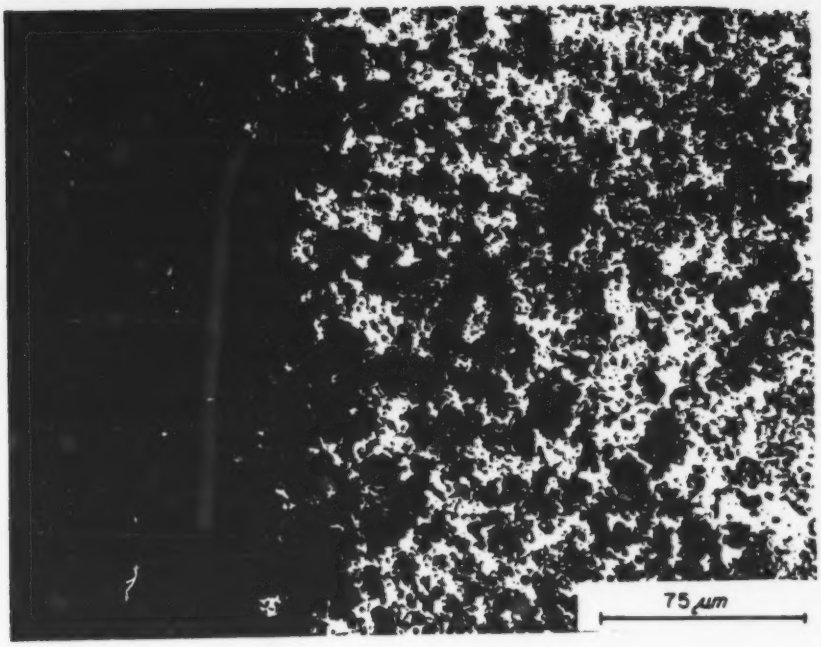


Figure 4.23 Evolution de la composition en Si et Al à travers la zone attaquée d'une céramique alumino-siliceuse de type 300 après un essai dynamique (1.8 Ks).



Silicium métallique

Zone grise

Figure 4.24 Microstructure illustrant la zone de réaction en surface d'un échantillon céramique alumino-siliceuse de type 300 après immersion dynamique de 3.6 ks.

4.2 Comportement des revêtements céramiques

Les résultats sur les revêtements céramiques décrits dans cette section ont été obtenus à partir d'essais similaires à ceux effectués avec les céramiques denses. Les détails de ces essais se retrouvent au tableau 4.5.

4.2.1 Essais statiques de corrosion

A) Revêtements à base de diborure de titane (TiB_2)

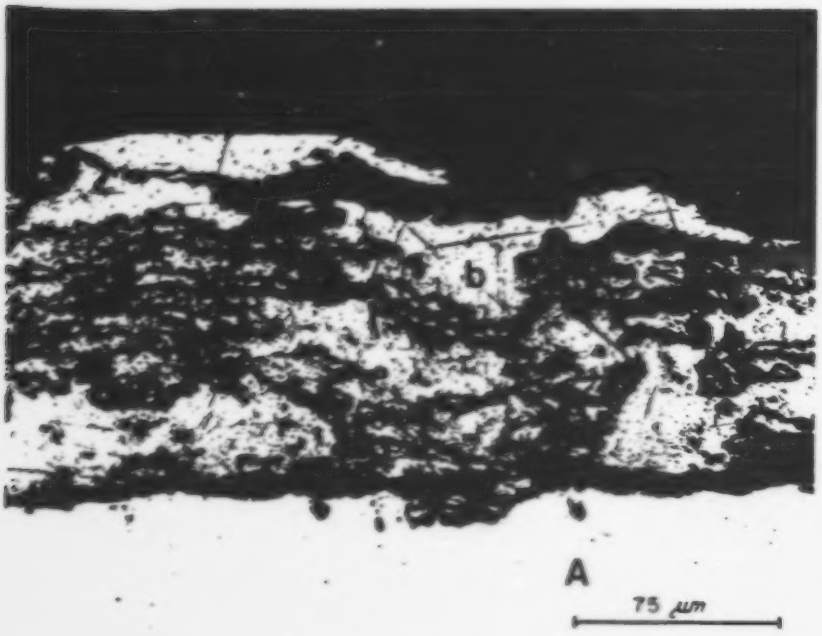
La résistance à l'aluminium liquide des revêtements à base de TiB_2 s'est avérée presque nulle. Des essais statiques de courte durée ont montré qu'une grande partie du revêtement se décollait de la surface du substrat d'acier (voir figure 4.25). Nous avons également remarqué que des fragments du revêtement près de la surface de l'échantillon se dissolvaient aussi bien que le substrat d'acier dans l'aluminium liquide. L'aluminium mouillait bien le revêtement et les échantillons présentaient après immersion une zone de diffusion de l'aluminium dans le substrat. Cette bande assez épaisse (70 µm en moyenne), s'est forméetrès rapidement au début des essais. Elle traduit la faible efficacité du revêtement puisque l'aluminium est venu rapidement en contact avec l'acier.

B) Revêtements d 'alumine (Al_2O_3)

Les revêtements d'alumine se sont comportés différemment de ceux à base de TiB_2. Nous avons remarqué que les revêtements n'étaient pas dissout par l'aluminium liquide et qu'aucune forme d'attaque localisée ne prenait place. L'aluminium ne semblait pas mouiller le revêtement. Cependant, les revêtements se sont tous fissurés durant les essais et nous avons pu remarquer que cette fissuration perpendiculaire à la surface du revêtement débutait au chauffage. La figure 4.26 montre l'importance de la fissuration d'un revêtement d'alumine qui a été simplement chauffé à 925°C sans contact avec l'aluminium liquide. Quant à la figure 4.27, elle illustre un revêtement après une immersion statique de 18 ks. On peut voir que l'aluminium n'a pas pénétré dans les fissures. A mesure que le temps d'immersion augmente il se produit un écaillage du revêtement et l'aluminium liquide dissout le substrat (voir figure 4.28).

Tableau 4.5 Détails des essais effectués sur les revêtements céramiques.

Echantillon		Type d'essai	Durée (Ks)	Remarques
TiB_2 a		Statique	1.8	Ecaillage
TiB_2 b		Statique	3.6	Dissolution + écaillage
TiB_2 c		Dynamique	1.8	Désintégration partielle
TiB_2 d		Dynamique	3.6	Désintégration totale
Al_2O_3 A		Statique	18	Fissuration
Al_2O_3 B		Statique	36	Fissuration
Al_2O_3 C		Dynamique	7.2	Ecaillage
Al_2O_3 D		Dynamique	18	Ecaillage
Al_2O_3-25% SiO_2 a		Statique	18	Fissuration
Al_2O_3-25% SiO_2 b		Statique	72	Fissuration
Al_2O_3-25% SiO_2 c		Dynamique	7.2	Ecaillage
Al_2O_3-25% SiO_2 d		Dynamique	18	Ecaillage
Cr_2O_3 a		Statique	18	Fissuration dissolution
Cr_2O_3 b		Statique	72	Fissuration dissolution
Cr_2O_3 c		Dynamique	72	Ecaillage
Cr_2O_3 d		Dynamique	18	Ecaillage
Al_2O_3 (gradués)	a	Statique	180	Ecaillage superficiel local Fissuration
	b	Statique	720	Fissuration
	c	Dynamique	18	Fissuration-Absorbtion d'Al
	d	Dynamique	36	dans le revêtement
	c	Dynamique	72	
ZrO_2-24% MgO (gradués)	a	Statique	180	Fissuration
	b	Statique	720	Fissuration
	c	Dynamique	18	Fissuration + Absorbtion
	d	Dynamique	36	d'Al dans le revêtement
	c	Dynamique	72	



A) Acier
B) Al solidifié
C) TiB_2 désagrégé

Figure 4.25 Revêtement à base de TiB_2 après une immersion statique de 1,8 ks.

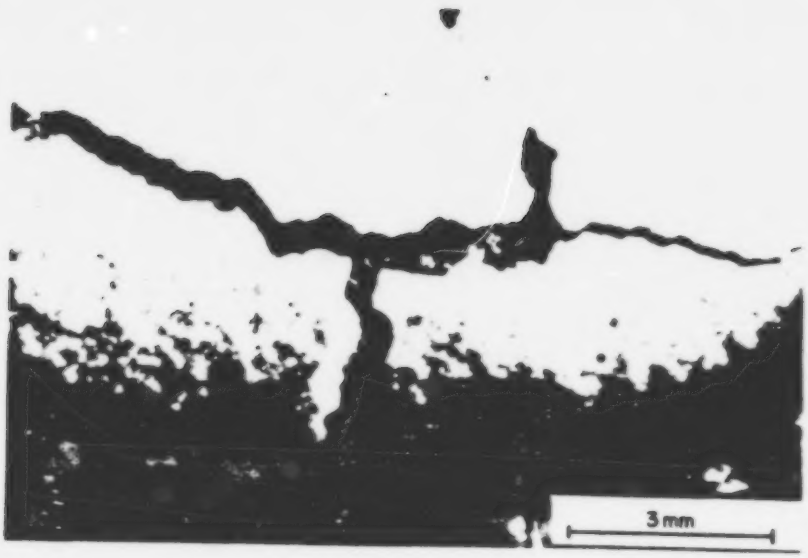


Figure 4.26 Revêtement d'alumine ayant été soumis à un chauffage à 925° C (15° C/min) et refroidi au four.

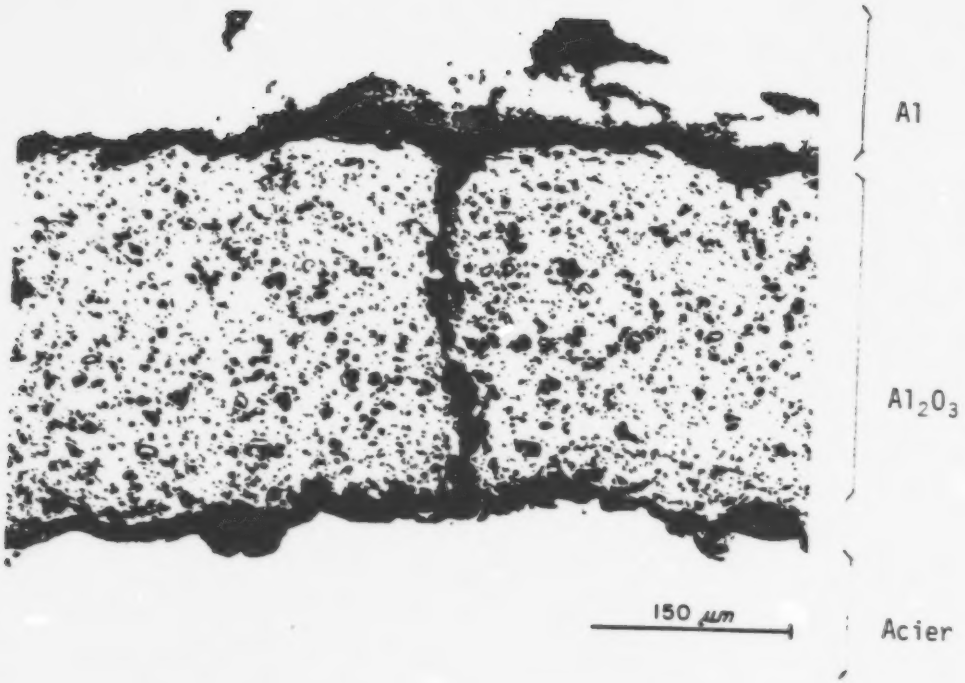


Figure 4.27 Revêtement d'alumine après une immersion statique de 18 ks

A) Acier

B) Al solidifié

C) Revêtement céramique

Figure 4.28 Revêtement d'alumine après une immersion statique de 36 ks.

C) Revêtements de mullite (Al_2O_3 - 25% SiO_2)

Les revêtements de mullite se sont comportés comme les revêtements d'alumine à plusieurs égards. Nous avons d'abord noté qu'il n'y avait pas de réaction entre l'aluminium et la mullite. Les revêtements se sont aussi fissurés sévèrement durant les essais et l'écaillage a été plus rapide que dans le cas des revêtements d'alumine. La figure 4.29 montre l'état de l'interface entre le revêtement et le substrat après une immersion statique de 1,8 ks. On voit que le revêtement s'est presque complètement détaché du substrat.

D) Revêtements de chromite (Cr_2O_3)

Les revêtements de chromite se sont comportés de façon similaire aux revêtements d'alumine et de mullite. Il y a eu fissuration et écaillage des revêtements. Cependant, ils ont subi une dissolution. Ces deux formes d'attaques sont illustrées à la figure 4.30.

E) Revêtements gradués à base d'alumine (Al_2O_3)

Ce type de revêtement était beaucoup plus résistant que tous les revêtements non gradués expérimentés jusqu'ici. Nous n'avons noté aucune forme d'écaillage des couches du revêtement. La couche supérieure a toutefois subi une faible fissuration. Nous avons décelé deux ou trois fissures perpendiculaires à la surface de réaction sur toute la circonférence de la couche céramique. La couche intermédiaire et la couche de base n'ont été altérées ou modifiées d'aucune façon par l'immersion dans l'aluminium liquide. Nous avons remarqué que la couche supérieure subissait un écaillage local superficiel, c'est-à-dire un arrachement local de particules de surface. La figure 4.31 illustre les deux caractéristiques mentionnées ci-dessus: fissuration et écaillage local. Ces phénomènes ne se sont pas aggravés durant des périodes d'immersion plus longue. Ils ont dû par conséquent se produire dans les premières minutes de l'immersion.

F) Revêtements gradués à base de zircone (ZrO_2 - 24% MgO)

Ce sont ces revêtements qui ont eu la meilleure résistance à l'aluminium liquide. Quelques fissures perpendiculaires à la surface se sont produites (voir figure 4.32), mais comme dans le cas des revêtements gradués d'alumine

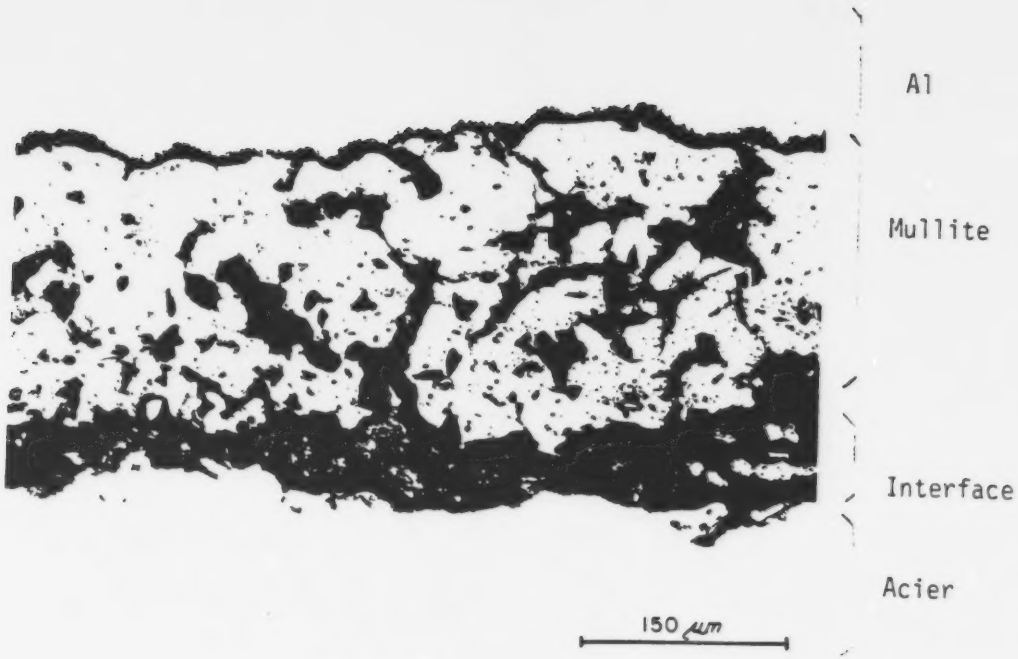


Figure 4.29 Revêtement de mullite après une immersion statique de 1.8 ks.

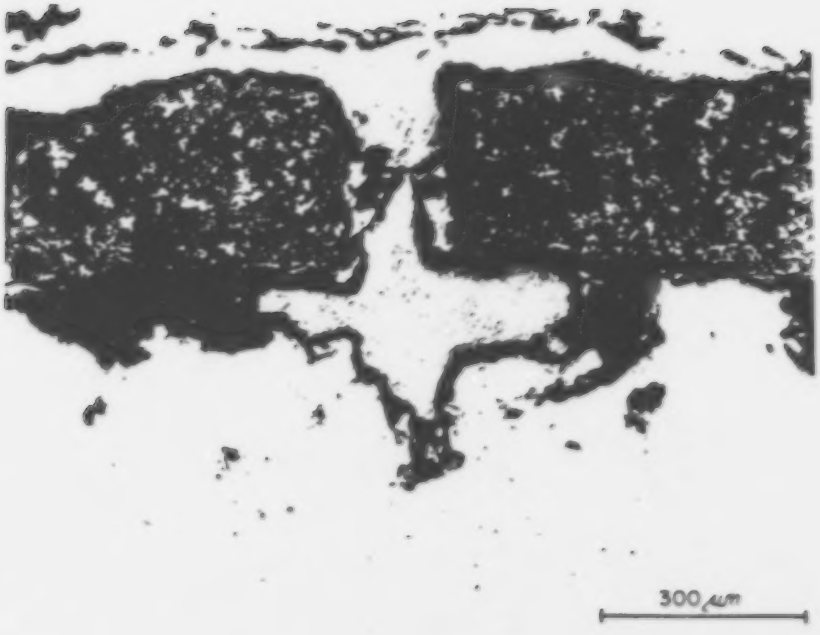


Figure 4.30 Revêtement de chromite après une immersion statique de 72 ks

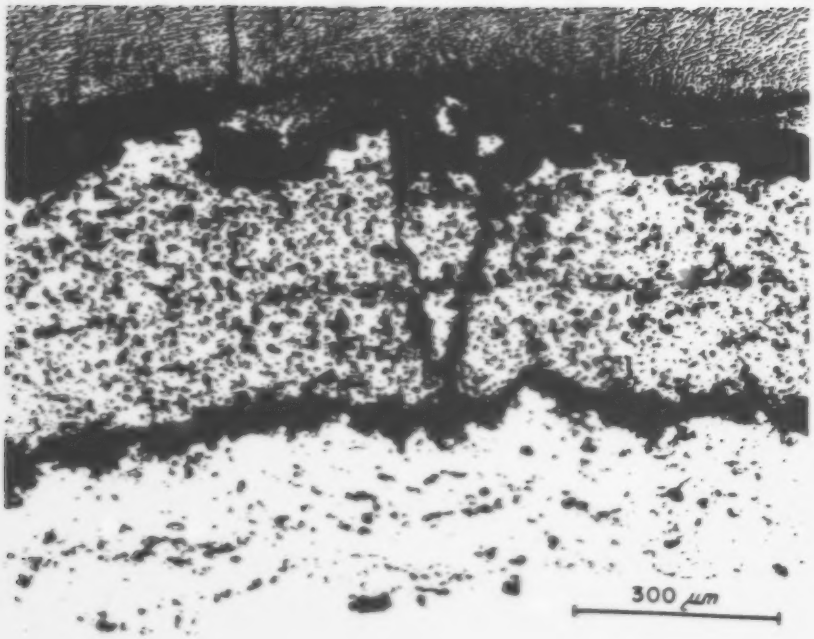


Figure 4.31 Ecaillage local et fissuration d'un revêtement gradué à base d'alumine après une immersion statique de 180 ks.

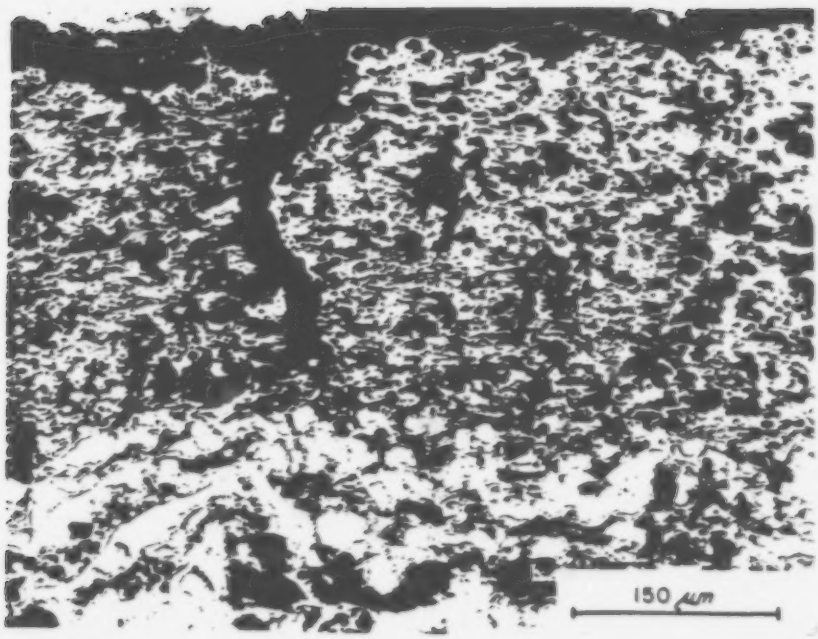


Figure 4.32 Revêtement à base de zircone après une immersion statique de 180 ks.

l'aluminium liquide n'a pas pénétré dans ces fissures. Mentionnons aussi que l'aluminium liquide ne semblait pas mouiller ces revêtements. Le film qui adhérait à la surface lors du retrait des échantillons du bain d'aluminium liquide pouvait facilement être arraché. Nous avons noté qu'il n'y avait aucune imprégnation d'aluminium dans le revêtement et aucun écaillage local ou partiel.

4.2.2 Essais dynamiques de corrosion

A) Revêtements à base de diborure de titane (TiB_2)

Pour ces revêtements, nous avons remarqué les mêmes phénomènes que ceux observés lors des essais statiques, mais de façon beaucoup plus prononcée. Pour des temps d'immersion très courts (1.8 ks), le revêtement était arraché complètement du substrat. Nous n'avons pu récupérer aucun fragment de revêtement et le substrat était dans un état de dissolution avancée.

B) Revêtements d'alumine (Al_2O_3),de mullite (Al_2O_3 - 25% SiO_2) et de chromite (Cr_2O_3)

Nous incluons ces trois types de revêtements sous un même titre, car leur comportement en mode statique qui était en plusieurs points analogue demeure aussi analogue pour les tests dynamiques. On ne peut pas réellement parler de résistance à l'aluminium liquide pour ces revêtements, car leur désintégration a été assez rapide. Les fragments retrouvés autour des échantillons d'alumine et de mullite montrent toutefois que ces céramiques possèdent une bonne résistance chimique au contact de l'aluminium liquide. Dans le cas de la chromite, les fragments de revêtement se sont dissouts dans l'aluminium liquide.

C) Revêtements gradués à base d'alumine (Al_2O_3) et à base de zircone (ZrO_2 - 24% MgO)

Pour les mêmes raisons citées précédemment, nous examinerons simultanément dans cette section ces deux types de revêtements gradués.

La caractéristique dominante de ces essais était une absorption d'aluminium par les revêtements. Comme pour tout autre échantillon soumis aux essais, un film d'aluminium adhérait à la surface lors du retrait de l'échantillon de l'aluminium liquide. Après l'enlèvement de cette couche, nous avons observé que les revêtements avaient tous une couleur grisâtre (très différente de la teinte originale). Cette teinte s'étendait sur toute l'épaisseur de la couche céramique de surface du revêtement. Des analyses nous ont révélé la présence d'inclusions d'aluminium pur dans la porosité de la couche supérieure de revêtement céramique (fig. 4.33). Nous avons pu noter que cette absorption se faisait rapidement au début de l'immersion et n'augmentait pas appréciablement avec le temps d'immersion.

Outre cette caractéristique importante, les essais dynamiques ont fait ressortir les mêmes observations que celles notées en mode statique. Nous avons décelé quelques fissures perpendiculaires à la surface de réaction. Les couches intermédiaires et les couches de base n'ont pas été affectées par ces essais. Ces affirmations sont valables pour les revêtements gradués à base d'alumine et à base de zircone.

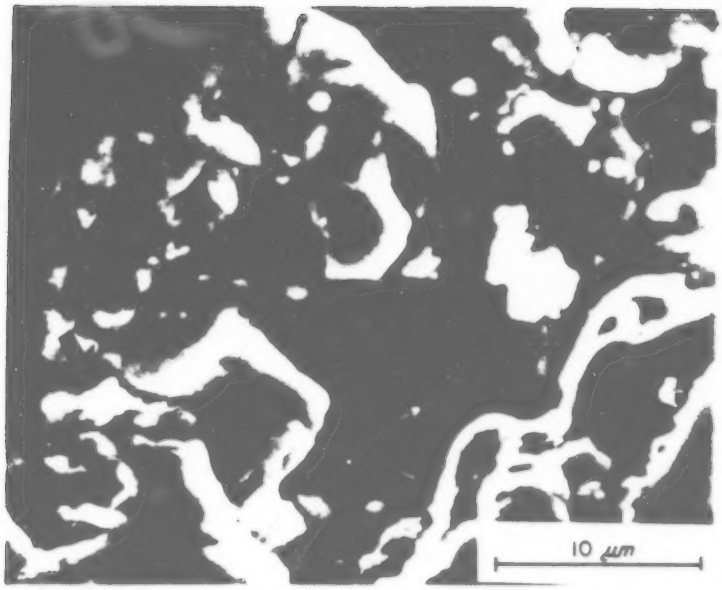


Figure 4.33 Traces d'aluminium pur (flèches) dans un revêtement à base de zircone après une immersion dynamique de 18 ks.

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RESULTATS

5.1 Discussion des essais sur les céramiques denses

5.1.1 Essais statiques de corrosion

Comme nous l'avons décrit à la section 4.1, nous avons observé deux comportements tout à fait différents lors des essais sur les céramiques denses alumineuses et alumino-siliceuses. Les types 450 et 350 n'ont subi aucune attaque globale ou localisée et aucun changement de couleur ni de volume. Les céramiques de types 300 et 200 ont au contraire affiché une forte réactivité au contact de l'aluminium liquide. A l'examen du tableau 3.1 on peut associer l'inertie chimique des céramiques de types 450 et 350 au fait qu'elles sont constituées d'alumine de très haute pureté. Le composé est en effet chimiquement stable au contact de l'aluminium élémentaire à haute température.

Comme nous l'avons mentionné, les échantillons se recouvraient tous d'un film peu adhérent lors du retrait du bain d'aluminium liquide. Ce film provenait vraisemblablement de l'accrochage de la couche de scorie se trouvant à la surface du bain lors du retrait des échantillons puisque les essais statiques étaient effectués dans l'air. Toutefois, toutes nos observations nous portent à croire que l'aluminium liquide ne mouillait pas la surface des échantillons. Nous ne pouvons cependant nous appuyer sur des travaux antérieurs pour justifier cette affirmation car nous n'avons rien trouvé de convaincant sur ce sujet dans la littérature. En effet, certains auteurs affirment que l'aluminium liquide ne mouille pas l'alumine polycristalline au-dessous de

1255°C[69-70], alors que d'autres ont observé que le mouillage débutait vers 700°C[71]. Le grand nombre de variables impliquées dans les études expérimentales est probablement à l'origine de ces observations contradictoires.

Les céramiques de types 300 et 200 avaient une réactivité assez prononcée au contact de l'aluminium liquide. On peut constater au tableau 3.1 que ces céramiques contenaient une quantité importante de silice. D'après nos observations et analyses, on peut aussi brosser un tableau assez précis des phénomènes en jeu durant la réaction. D'abord nous avons pu remarquer qu'il y avait un bon mouillage de la surface céramique par l'aluminium liquide. En effet le film d'aluminium qui recouvrait la surface des spécimens après les essais ne pouvait être enlevé aussi facilement que pour les céramiques de types 450 et 350. Nos observations sont d'ailleurs confirmées par les travaux de Yu. V Naidich et al.[72] qui ont montré que le mouillage de la silice par l'aluminium liquide débutait vers 700°C et s'accentuait avec une augmentation de la température. Rappelons aussi que la silice est réduite au contact de l'aluminium liquide.

Nous avons aussi observé que dans le cas des céramiques riches en silice que la réaction aluminium-céramique lors des essais statiques ne se produit qu'après un certain temps d'incubation (fig. 4.4 et 4.8). Pour expliquer ce temps d'incubation, nous nous sommes inspirés des travaux de Prabriputaloong et Piggot[41-42] qui ont déterminé que le temps d'incubation nécessaire à l'amorce de la réaction était dû à la présence initiale d'oxyde d'aluminium à la surface des spécimens. La surface d'un bain d'aluminium liquide est toujours couverte par une couche mince d'oxyde qui se forme presque immédiatement lorsque le métal est dans l'air. Ainsi lorsque nous introduisons un échantillon dans le bain, une partie du film de surface est entraînée au coeur du bain par adhérence à la surface de l'échantillon. Le métal environnant presse alors ce film contre les échantillons agissant ainsi comme une barrière temporaire entre les échantillons et l'aluminium. L'attaque de profondeur subséquente très variable le long de la circonférence des spécimens s'expliquerait par une non-homogénéité du film initial entraîné et par la présence possible de contaminants de surface. Après la période initiale d'incubation, la profondeur moyenne de la réaction augmente de façon constante avec le temps. Ces résultats concordent avec ceux de Standage et Gani[40].

Nous avons constaté la présence de deux zones distinctes formées par l'attaque des céramiques alumino-siliceuses. Une zone noire et une zone grise située en surface des échantillons (fig. 4.6). Des analyses de ces zones par diffraction des rayons-X nous ont démontré qu'elles contenaient les mêmes phases. Nous croyons que cette différence de teinte entre les deux zones pourrait être une conséquence de l'écart dans leur contenu en silicium métallique (fig. 4.22).

L'étude de la figure 4.22 nous montre que la zone noire constituerait le site de la réaction de réduction. On note une baisse du contenu en silicium et les analyses révèlent que dans cette zone (aussi bien que dans la zone grise) le silicium se retrouve sous forme métallique, alors que dans la zone non-attaquée adjacente il est sous forme d'oxyde. Nous croyons qu'après la réduction, le silicium métallique diffuse dans la structure pour être rejeté dans le bain. Dans son étude sur l'effet de l'aluminium liquide sur des réfractaires alumino-siliceux Brondike[38] observait un comportement similaire.

L'analyse des composantes des couches de réaction dans les céramiques de types 300 et 200 indique aussi que la réaction de dégradation du réfractaire dépendrait du taux de réduction de la silice par l'aluminium. Les figures 4.19 à 4.21 montrent en effet que c'est la silice présente dans la silimanite formant ces échantillons qui est réduite puisque le "squelette" restant n'est constitué que d'alumine.

Même si nous avons noté une profondeur d'attaque légèrement supérieure pour les céramiques de type 200 par rapport au type 300, il nous est difficile d'établir une relation entre le taux de réaction et la proportion de silice contenue dans les échantillons. En effet, les différences de comportement n'étaient pas assez significatives pour nous permettre de tirer des conclusions à ce sujet.

Nous avons aussi rapporté la formation de fissures à la surface de plusieurs de nos échantillons (types 450, 350, 300 et 200). Ces fissures ont probablement été causées par les variations volumiques dues aux différences entre le taux de refroidissement de la partie centrale et de la surface des échantillons lors de leur retrait du bain d'aluminium liquide. De plus, il est possible que l'accumulation d'aluminium dans les pores des échantillons ait pu avoir un effet lors du refroidissement. Il est à noter qu'il est peu

probable que des fissures ce soient formées lors de l'immersion initiale des échantillons dans le bain. En effet, nous avons pris soin de préchauffer les échantillons pendant vingt minutes à 925°C avant de les introduire dans l'aluminium liquide.

En ce qui concerne les échantillons de nitrure de bore (BN), ils se sont révélés stables au contact de l'aluminium liquide. Des essais prolongés de plus de cent heures d'immersion statique nous ont permis de vérifier que ce composé ne subissait aucune forme d'attaque. Encore une fois, il semble que la surface de ces échantillons n'est pas mouillée par l'aluminium liquide à 925°C. Nous n'avons pu comparer systématiquement nos résultats avec des travaux déjà existants puisque très peu de données sont disponibles à ce sujet. Mentionnons toutefois que dans un tableau extrêmement sommaire Geirnaert[4] indique qu'il y aurait réaction entre cette céramique et l'aluminium liquide.

5.1.2 Essais dynamiques de corrosion

Les essais dynamiques étant plus sévères que les essais statiques, ils ont permis de confirmer la stabilité ou la réactivité des divers matériaux étudiés en mode statique. Pour les céramiques alumineuses de types 450 et 350 ainsi que pour les échantillons de nitrure de bore, les essais dynamiques n'ont toutefois rien apporté de plus que les essais statiques. En effet, aucune forme d'attaque n'a pu être décelée dans ces matériaux que ce soit à la suite d'essais statiques ou dynamiques.

Dans le cas des céramiques alumino-siliceuses la situation fut cependant toute différente. On peut le constater par comparaison des figures 4.4, 4.8, 4.13 et 4.17 qui relient la profondeur de réaction au temps d'immersion en modes statique et dynamique. Soulignons d'abord l'absence dans les essais dynamiques du temps d'incubation caractéristique des essais statiques ce qui démontre l'influence de la circulation du liquide. L'amorce rapide de la réaction au cours des essais dynamiques est sans doute attribuable au lavage des films de surface par l'aluminium liquide. Il est aussi à noter qu'en plus d'un démarrage plus rapide de la réaction, le taux de formation des couches de réaction est sensiblement plus élevé en mode dynamique qu'en mode statique et que le profil de front de réaction est beaucoup plus uniforme le long de la circonférence des échantillons. L'accélération du

taux de pénétration par rapport à celui observé lors des essais statiques serait due à l'apport constant d'aluminium "frais" près de l'échantillon en rotation.

Le fait de retrouver dans la région attaquée une zone noire plus épaisse que celle observée dans les essais statiques serait peut-être relié à la cinétique de la réaction de réduction et de diffusion des produits de réaction. Nous ne pouvons pas non plus expliquer l'accumulation de silicium métallique au bord des échantillons (fig. 4.24) puisque ce comportement est en contradiction avec les théories classiques de diffusion.

Aucune forme d'érosion de la surface des échantillons alumino-siliceux n'a été notée ni en mode statique ni en mode dynamique ce qui peut s'expliquer par le fait qu'après la réaction de réduction la surface exposée à l'aluminium liquide était de l'alumine. D'autre part les fissures notées dans tous les échantillons de types 300 et 200 que nous avons essayés en régime dynamique ont probablement les mêmes causes qu'en régime statique. Le fait que ces fissures se retrouvent en plus grand nombre et sont plus importantes que dans les échantillons expérimentés en mode statique peut s'expliquer par l'absence du film de scorie à la surface des échantillons. Dans le cas des essais statiques qui se déroulaient dans l'air, le film de scorie qui demeurait accroché aux échantillons lors de leur retrait du bain pouvait contribuer à diminuer le choc thermique. Le film pourrait ralentir les variations de température à la surface. Pour les essais dynamiques faits sous atmosphère contrôlée le film déposé sur les échantillons était presque inexistant. Aucun film de surface ne pouvait alors réduire les chocs thermiques.

5.1.3 Influence de la vitesse de rotation

Pour les essais dynamiques effectués dans le but de déterminer l'influence de la vitesse de rotation, nous avons utilisé un seul temps d'expérimentation fisé à 1,8 Ks et un spectre de vitesse variant de 0,30 à 2,0 rad/s (vitesse linéaire de 0,011 à 0,076 m/s). Le choix d'un temps de 1,8 Ks permettait d'éviter une réaction excessive et était en même temps suffisant pour obtenir un degré de réaction mesurable.

Nous avons aussi vu au chapitre précédent que le taux de pénétration augmente proportionnellement à une augmentation de la vitesse de rotation et se stabilise ensuite (fig. 4.18). Cette augmentation du taux de réaction est

probablement due au lessivage du film de surface. Nous n'avons pu déterminer précisément la cause de l'obtention d'un palier. Celui-ci est peut-être relié à la cinétique de la réduction ou du transport des produits de réaction.

5.2 Discussion des essais sur les revêtements céramiques

5.2.1 Essais statiques de corrosion

L'étude préliminaire des revêtements à base de TiB_2 tels que reçus a montré que plusieurs facteurs contribuaient à leur piètre performance au contact de l'aluminium liquide. Entre autres, les revêtements étaient peu homogènes tant du point de vue de l'épaisseur sur le substrat d'acier que du point de la constitution (porosités, fissures, etc...). De plus, l'examen microscopique a révélé que les liens avec le substrat étaient très faibles. L'observation des parties revêtues mais non-immergées des échantillons a révélé une fissuration très sévère de revêtement sur le substrat vraisemblablement causée par la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat d'acier et du revêtement à base de TiB_2. Nous n'avons aucune valeur précise des coefficients de dilatation respectifs des deux matériaux en présence, mais d'après nos observations, il semble que celui du revêtement à base de TiB_2 soit inférieur à celui de l'acier constituant le substrat. L'ancrage mécanique inadéquat du revêtement sur le substrat n'a vraisemblablement pas résisté aux contraintes de cisaillement engendrées à l'interface céramique-métal par le déplacement relatif des deux matériaux lors de l'élévation de température.

La proportion élevée du contenu en fer en en nickel élémentaire dans le revêtement peut aussi expliquer sa désagrégation rapide dans l'aluminium liquide. Les travaux de Eremenko[17] et Gairola[19] ont en effet montré que le fer et le nickel se dissolvent rapidement dans l'aluminium liquide. A cause de la nature composite de nos revêtements il est donc inopportun de comparer nos résultats avec ceux obtenus par divers auteurs sur le TiB_2 par le contact avec l'aluminium en fusion[73-75].

Plusieurs des facteurs exposés précédemment pour expliquer le comportement des revêtements à base de TiB_2 s'appliquent aussi aux revêtements d'alumine, de mullite et de chromite. Entre autres, la différence entre les

coefficients de dilatation thermique de ces revêtements et du substrat d'acier serait à l'origine de leur faible performance. Les fissures importantes observées dans les parties non immergées des spécimens corroborent cette hypothèse. A la surface de la partie immergée des spécimens, l'infiltration d'aluminium liquide dans les fissures de revêtement couplée à la faible adhérence de ceux-ci au substrat a causé le détachement de fragments.

Des mesures d'épaisseur de fragments de revêtement retirées du bain nous ont permis de constater qu'aucune dissolution des revêtements d'alumine et de mullite ne s'était produite durant les essais. Comme nous l'avons vu précédemment l'alumine n'est pas mouillée par l'aluminium liquide dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées. Il est aussi un peu surprenant que la mullite n'ait pas réagi avec l'aluminium liquide. On peut formuler l'hypothèse que le silicium contenu dans le composé de mullite ne possède pas les mêmes caractéristiques que la silice au contact de l'aluminium liquide. Il se peut que dans le cas des céramiques denses les techniques de fabrication ne permettent pas d'obtenir un composé de mullite homogène, ce dernier offrant ainsi des zones plus riches en silice.

Dans le cas des revêtements d'oxyde de chrome, la dégradation dans l'aluminium provient de deux sources: la fissuration et la dissolution. La fissuration de ces revêtements a la même origine que pour les autres revêtements décrits auparavant. Quant à la dissolution elle s'explique par la stabilité chimique moins grande de l'oxyde de chrome par rapport à l'oxyde d'aluminium. Dans notre cas c'est la réaction suivante qui s'effectue:

$$3\ Cr_2O_{3\,(s)} + 2\ Al_{(l)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3\ Cr_{(s)}$$

Parmi tous les revêtements que nous avons expérimentés ce sont les revêtements gradués d'alumine et de zircone qui ont démontré la plus grande résistance à l'aluminium liquide. La fissuration de ces revêtements a été beaucoup moins importante que pour les autres types de revêtements. Il apparaît toutefois que les fissures s'y sont développées de la même façon que dans les autres revêtements. L'application d'une couche de base et d'une couche intermédiaire entre le revêtement de surface et le substrat a certainement joué un rôle prépondérant dans l'amélioration des performances de ces revêtements. L'introduction des couches inférieures qui avait en effet pour but de réduire l'effet de la différence entre les coefficients de dilatation thermique des couches de revêtement et du substrat d'acier a donc été efficace.

La composition de ces couches a en effet été choisie de façon à ce que le coefficient de dilatation thermique varie graduellement à partir du substrat jusqu'à la couche de surface. La couche métallique de base contribue aussi à un meilleur ancrage du revêtement au substrat éliminant ainsi une cause majeure de la piètre performance des revêtements non gradués. L'étude des revêtements tels que reçus révèle que les liens mécaniques des couches des revêtements gradués les unes sur les autres sont bons. La projection par plasma donnant un fini de surface très rugueux, chaque couche offre une très bonne base pour l'ancrage des couches subséquentes.

L'écaillage superficiel local observé sur les revêtements gradués d'alumine s'amorcerait à partir de microfissures induites dans les revêtements durant leur fabrication par projection par plasma[65]. (Voir flèche fig. 5.1) Les figures 5.1 et 5.2 illustrent l'aspect de la surface des revêtements à base d'alumine et à base de zircone tels que reçus. On remarque que les revêtements d'alumine comportent des aspérités surperficielles importantes qui peuvent être à l'origine de cet écaillage. Les revêtements à base de zircone n'ont pas subi cette forme de dégradation. La figure 5.2 révèle que la rugosité de ces revêtements est plus faible que celle des revêtements d'alumine.

5.2.2 Essais dynamiques de corrosion

Tous les phénomènes que nous avons observés en mode statique se sont reproduits lors des essais dynamiques mais généralement de façon accélérée. Par exemple, dans le cas où il y avait écaillage des revêtements il y a eu destruction complète de ces derniers durant les essais dynamiques et, pour des temps d'immersion prolongés, le substrat fut même dissout partiellement par l'aluminium liquide. Lorsque le processus de dissolution se produisait, sa cinétique était plus rapide que pour les essais statiques.

Ce qui retient le plus l'attention, c'est cependant le comportement des revêtements gradués à base d'alumine et à base de zircone. Ces revêtements ont absorbé de l'aluminium liquide. (Voir fig. 4.33). La présence d'aluminium dans la partie céramique des revêtements gradués expliquerait la coloration grise observée après les essais dynamiques. Le fait que la teinte n'est pas changée durant des immersions prolongées nous laisse croire que l'absorbtion d'aluminium s'est produite dès les premières minutes des essais.

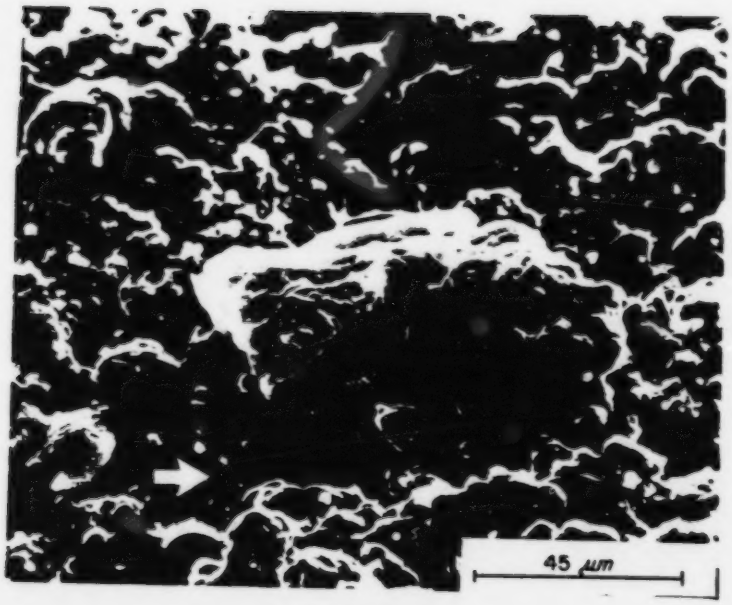


Figure 5.1 Surface d'un revêtement d'alumine tel que reçu. (La flèche indique une microfissure).

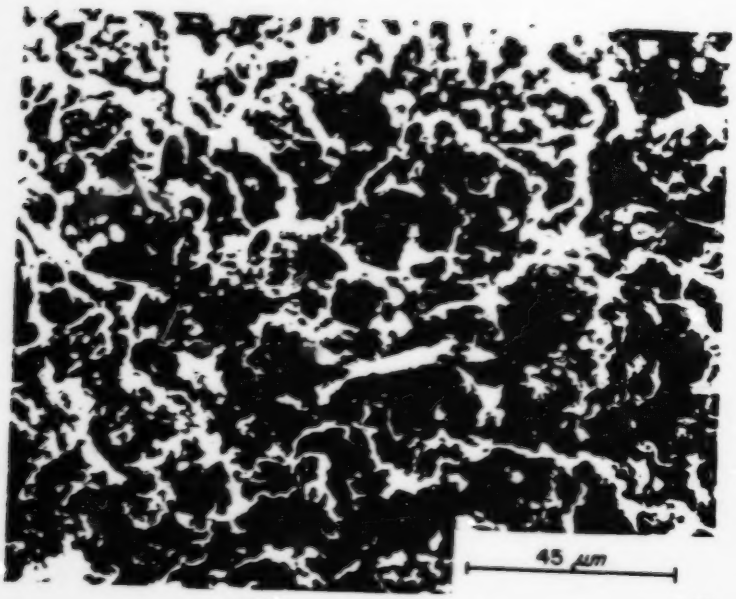


Figure 5.2 Surface d'un revêtement à base de zircone tel que reçu.

De façon générale, on peut aussi affirmer que tous les phénomènes observés sont fortement affectés par la vitesse relative de l'aluminium liquide par rapport aux échantillons.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

Nous avons étudié la corrosion par l'aluminium liquide de diverses céramiques en convection libre et en convection forcée. Trois types de céramiques denses et six types de revêtement céramique déposés par projection au plasma ont fait l'objet d'essais.

Les analyses et observations décrites dans le présent travail nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

1) Les céramiques denses constituées d'oxyde d'aluminium à haute pureté (99,8% et 99,0% Al_2O_3) ne subissent aucune érosion ni aucune forme d'attaque au contact de l'aluminium liquide à 925^{o}C, et ce, aussi bien dans des conditions statiques que dynamiques. Il semble que dans les conditions d'expérimentation utilisées, les échantillons céramiques ne soient pas mouillés par l'aluminium liquide.

2) Tel que relevé dans la littérature, il y a une réaction de réduction qui est engendrée lors du contact entre les céramiques alumino-siliceuses et l'aluminium liquide. En convection libre, la réaction est relativement lente et un temps d'incubation est nécessaire avant que ne débute la réaction. Ce laps de temps serait lié à la présence d'un film d'oxyde d'aluminium à la surface des échantillons au début des essais. En convection forcée, la réaction est plus rapide et il n'y a pas de temps d'incubation. Ceci nous permet de conclure que le film d'oxyde serait lessivé par le passage de l'aluminium

liquide sur les échantillons. De plus, nous avons observé qu'une augmentation de la vitesse de rotation des échantillons favorise une augmentation du taux de réaction mais que ce taux se stabilise après un certain temps.

3) Dans les conditions expérimentales utilisées, le nitrure de bore hexagonal ne subit ni érosion, ni aucune forme d'attaque au contact de l'aluminium liquide. Il nous est aussi apparu que le nitrure de bore hexagonal n'était pas mouillé par l'aluminium liquide.

4) Tous les revêtements céramiques déposés directement sur le substrat, i.e., sans couches intermédiaires se sont sévèrement fissurés lors de leur introduction dans le bain d'aluminium liquide. Dans des conditions dynamiques, cette fissuration a provoqué un écaillage des revêtements. Nous croyons que cette fissuration des revêtements céramiques est causée par une trop grande différence entre les coefficients de dilatation thermique respectifs des matériaux céramiques utilisés et du substrat d'acier.

De plus, nous avons noté que les oxydes céramiques ayant une stabilité thermodynamique plus élevée que l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) n'ont pas réagi au contact de l'aluminium liquide. Par contre, les oxydes thermodynamiquement moins stables que l'alumine (Cr_2O_3, SiO_2) ont réagi au contact de l'aluminium liquide.

5) L'Utilisation d'une couche métallique de base (NiCrAl) et d'une couche intermédiaire de cermet (NiCrAl-Al_2O_3, NiCrAl-ZrO_2-MgO) entre le substrat et la couche céramique, a rehaussé de façon significative la résistance à la fissuration des revêtements céramiques. La couche de base augmente l'adhérence du revêtement alors que la couche intermédiaire compense les écarts des coefficients de dilatation thermique entre le revêtement céramique et le substrat.

6) En mode dynamique les revêtements céramiques déposés par plasma sur des couches intermédiaires ont absorbé de l'aluminium liquide.

LISTE DES OUVRAGES CITES

1. Manly, W.D., "Fundamentals of Liquid Metal Corrosion", Corrosion, 1955, 12, p. 336.
2. Brasunas, A.S., "Liquid Metal Corrosion", Corrosion, 1953, 9, p. 78.
3. Willhelm, C., "Preventing Corrosion by Liquid Metals", Mat. Des.Eng., 1963, 58, p. 97.
4. Geirnaert, G., "Céramiques-Métaux Liquides. Compatibilité et Angles de Mouillage", Bull. Soc. Fr. Céram., 77, p. 7.
5. Kingery, W.D., "Introduction to Ceramics", Wiley, New-York, 1960, p. 211.
6. Harding, F.L. et Rossington, D.R., "Wetting of Ceramic Oxides by Molten Metals under Ultrahigh Vacuum", J. Amer. Ceram. Soc., 1970, 3, p. 87.
7. Rhee, S.K., "Wetting of Ceramics by Liquid Aluminium", J. Amer. Ceram. Soc., 1970, 53, p. 386.
8. Rhee, S.K., "Wetting of Ceramics by Liquid Metals", J. Amer. Ceram. Soc., 1971, 54, p. 332.
9. Kingery, W.D. et Allen, B.C., "Surface Tension and Contact Angles in Some Liquid Metal-Solid Ceramic System at Elevated Temperatures", trans. AIME, 1959, 215, p. 30.
10. Manning, C.R. et Stoops, R.F., "Hing Temperature Cermets: I, Compatibility", J. Amer. Ceram. Soc., 1968, 51, p. 411.
11. Manning, C.R. et Stoops, R.F., "High-Temperature Cermets: II, Wetting and Fabrication", 1968, 51, P. 415.
12. Kingery, W.D., "Metal-Ceramic Interactions: IV Absolute Measurement of Metal-Ceramic Interfacial Energy and the Interfacial Adsorption of Silicon from Iron-Silicon Alloys", J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, p. 42.

13. Kingery, W.D. et Humenik, M., "Metal-Ceramic Interactions: III, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems," J. Amer. Ceram. Soc., 1954, 37, p. 18.

14. Eremenko, V.N. et Natanzon, Ya. V., "Kinetics of External Dissolution of Metals in Metallic Melts", Sov. Powder Met. Metal Ceram., 1970, 8 p. 645.

15. Eremenko, V.N. et Natanzon, Ya. V. et al., "Kinetics of Dissolution of Titanium in Liquid Aluminium", Russ. Met., 1981, 3, p. 10.

16. Eremenko, V.N. et Natanzon, Ya. V., "An Investigation of the Kinetics of the Dissolution of Metal in Liquid Metals by a Rotating-Disc Method (Coefficient of Diffusion of Iron in Liquid Aluminium)", Sov. Mater. Sci., 1969, 5 , p. 359.

17. Eremenko, V.N. et Natanzon, Ya. V. et Ryabov. V.R., "Investigation of the Kinetics of Metals in Metallic Melts by the Rotating Disk Method (Mechanism of Dissolution of Iron in Aluminium), Sov. Mater. Sci., 1968, 4, p. 486.

18. Epstein, L.F., "Static and Dynamic Corrosion and Mass Transfert in Liquid Metal Systems", Chem. Eng. Prog., 1957, 53, p. 67

19. Gairola, P.K. et Tiwari, R.K. et Ghosh, A., "Rates of Dissolution of a vertical Nickel Cylinder in Liquid Aluminium", Met. Trans., 1971, 2, p. 2123.

20. Niinomi, M. et Veda, Y. et Sano, M., "Dissolution of Ferrous Alloys into Molten Aluminium", Trans. JPN. Inst. Met., 1982, 23, p. 780.

21. Kingery, W.D. et Cooper, A.R., "Dissolution in Ceramic Systems: I Molecular Diffusion, Natural Convection, and Forced Convection Studies of Sapphire Dissolution in Calcium Aluminium Silicate", J. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, p. 37.

22. Kingery, W.D. et Cooper, A.R. et Samaddar, B.N., "Dissolution in Ceramic Systems: II, Dissolution of Alumina, Mullite Anorthite and Silica in a Calcium-Aluminium-Silicate Slag", 1964, 47, p. 249.

23. Roques-Carmes, C., "Comparaison entre les Mécanismes de Corrosion et de Fragilisation Intergranulaires des Métaux par les Métaux Liquides", J. Phys., 1973, 36, p. C 4-403.

24. OLD, C.F., "Micromecanisms of Crack Growth in Liquid Metal Environments", Met. Sci., 1980, 14, P. 433.

25. Shchukin, E.D. et Bravinskii, V.G., "Reduction in Strength of Ceramic Materials under the Influence of Molten Metals", Corrosion, 1968, 4, p. 216.

26. Economos, G. "Behavior of Refractory Oxides in Contact with Metals at High Temperatures", Ind. Eng. Chem., 1953, 45, p. 458.

27. Broadfield, E.R., "Reaction of Refractory Materials with Molten Non-Ferrous Metals", 1973, 49, p. 11.

28. Reed, E.L., "Stability of Refractories in Liquid Metals", J. Amer. Ceram, Soc., 1954, 37, p. 146.

29. Colligan, G.A. et Phipps, C. et Parill, D., "Liquid Metal-Refractory Reaction Studies", Mod. Cast., 1965, 43, p. 134.

30. Kingery, W.D. et Halden, F.A., "Surface Tension at Elevated Temperatures. II, Effect of C.N.O. and S on Liquid Iron Surface Tension and Interfacial Energy with AL_2O_3", J. Phy. Chem., 1955, 55, p. 557.

31. Kingery, W.D., "Metal-Ceramic Interactions: I, Factor Affecting Fabrication and Properties of Cermet Bodies ", J. Amer. Ceram. Soc., 1953, 36, p. 362.

32. Kingery, W.D. et Economos, G., "Metal-Ceramic Interaction: II, Metal-Oxide Interfacial Reactions at Elevated Temperatures", J. Amer. Ceram. Soc., 1953, 36, p. 403.

33. Kubaschewski, O., "Thermochemistry of Metal-Refractory Interaction", Rev. Hautes tempér. et Réfract., 1966, 3 , p. 229.

34. Passalaqua, P. "Corrosion, Erosion et Evolution des Refractaires utilisés en Fonderie de Métaux Ferreux", Fonderie Belge, 1980, 50, p. 14.

35. Gamble, S., "Symposium on Aluminium Industry Refractories: II", Ind. Heating, 1959, 29, p. 1607.

36. Pardee, R.E., "Refractories and Furnace Design for Primary Aluminium Melting Furnace", J. Inst. Met., 1966, 94, p. 56.

37. Lindsay, J. G. et Bakker, W.T. et Dewing, E.W., "Chemical Resistance of Refractories to Al and Al-Mg Alloys", J. Amer.Ceram.Soc., 1964, 46, p.90.

38. Brondy Ke, K.J., "Effect of Molten Aluminium on Alumina-Silica Refractories", J. Amer. Ceram. Soc., 1953, 36, p. 171.

39. Mc Donald, M.A. et Dore, J.E. et Peterson, W.S.," How Molten Aluminium Affects Plastic Refractories", J. Metals, 1956, 10, p. 35.

40. Standage, A.E. et Gani, M.S., "Reaction between Vitreous Silica and Molten Aluminium", J. Amer. Ceram. Soc., 1967, 50, p. 101.

41. Prabriputaloong, K. et Piggott, M.R., "Thin-Film Studies of the reduction of SiO_2 by Al", J. Amer. Ceram. Soc., 1973, 56, p. 177.

42. Prabriputaloong, K. et Piggott, M.R., "Reduction of SiO_2 by Molten Al", J. Amer. Ceram. Soc., 1973, 56, p. 184.

43. Bratland, D. "Refractories in Aluminium Industry", tirée du Livre Light Metal 1976, Leavitt, New-York, 1976, p. 247.

44. Scott, K.T., "Plasma Sprayed Ceramics on Metals", Inst. Metall. (Course Volume) Series 3, 1974, p. E41.

45. Berndt, C.C. et Mc Pherson, R., "The Adhesion of Flame and Plasma Sprayed Coatings - a Litterature Review", Aust. Weld. Res., 1979, 6, p. 75.

46. Smart, R.F., "Quality Control of Sprayed Coatings", tiré de Proceedings of 8th Inter. Therm. Spraying Conf., 1976, p. 195.

47. Pawlowski, L., "Optimization of Arc Plasma Spraying Parameters", Surf. Journal, 1980, 11, p. 8.

48. Iwamoto, N., "Fundamentals of Ceramic (glass)-Metal Bonding", Trans. JWRI, 1979, 8, p. 113.

49. Zaat, J.H., "A Quarter of a Century of Plasma Spraying", Mater. Sci., 1983, 13, p. 9

50. Dallaire, S., "Influence of Temperature on the Bonding Mechanism of Plasma-Sprayed Coatings", Thin Solid Film, 1982, 95, p. 237.

51. Berndt, C.C. et Mc Pherson, R., "The Adhesion of Plasma Sprayed Ceramic Coatings to Metals", tiré de Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal Systems (proc. conf), 1980, p. 619.

52. Klomp, J.T. et Van De Ven, A.J.C., "Parameters in Solid-State Bonding of Metals to Oxide Materials and the Adherence of Bonds", J. Mat. Sci., 1980, 15, p. 2483.

53. Doherty, J.E. et Tschinkel, J.G. et Copley, S.M., "Improvement of Thermal Shock Resistance by Surface Prestressing", Amer. Ceram. Soc. Bull., 1973, 52, p. 681.

54. Crispin, R.M. et Nicholas, M.G., "Diffusion Bonding Stainless Steel to Alumina using Aluminum Interlayers", J. Mater. Sci., 1982, 17, p. 3347.

55. Suganuma, K. et Okamoto, T. et Koizumi, M., "Effect of Interlayers in Ceramic-Metal Joints with Thermal Expansion Mismatches", Bull. Amer. Ceram. Soc., 1984, 67, p. C-56.

56. Sagunama, K. et Al., "Ceramics and Metals", Comm. Amer. Ceram. Soc., 1983, 66, p. C. 117.

57. Tolokan, R.P. et Nablo, J.C. et Brady, J.B., "Ceramic to Metal Attachment using Low Modulus Brunsbond^{R} Pad.", J. Eng. Power, 1982, 104, p. 594.

58. Tolokan, R.P. et Brady, J.B. et Jarrabet, G.P., "Strain Isolated ceramic Coatings", Amer. Soc. Mech. Eng., 1983, Report #83-Gt-223, p. 1

59. Stecura, S., "Two-Layer Thermal Barrier Coating for High Temperature Components", Amer. Ceram. Soc. Bull., 1977, 56, p. 1082.

60. Bill, R.C. et Sovey, J. et Allen, G.P., "A Sputtered Zirconia Primer for Improved Thermal Shock Resistance of Plasma-Sprayed Ceramic Turbine Seals", thin Solid Films, 1981, 84, p. 95.

61. Levine, S.R. et Miller, R.A., "Ceramic-Coated Metals can Survive Contact with Hot Working Fluid", Res. Dev., 1984, 26, p. 122.

62. Sivakumar, R. et Srivastave, M.P., "On the Development of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Contigs", Oxid. Met., 1983, 20, p. 67.

63. Vasiliu, F. et al., "Thermal Stability of Plasma Sprayed Zirconia Coatings as Related to Substrate Selection", Amer. Ceram. Soc. Bull., 1985, 64, p. 1268.

64. Maier, R.D. et Schevermann, C.M. et Andrews, C.N. "Degradation of a Two-Layer Thermal Barrier Coating under Thermal Cycling", Amer. Ceram. Soc. Bull., 1981, 60, p. 555.

65. Grutzner, H., "Thermal Shock Behavior of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings", tiré de 10th Int. Thermal Spraying Conf.", 1983, p. 215.

66. Levandowski, L. et Jacqmarcq, M., "Revue des Méthodes d'Essais pour déterminer l'Usure des Produits Réfractaires par Les Métaux en Fusion", Bull. Soc. Fr. Ceram., 1971, 93, p. 53.

67. Mackenzie, J., "A Laboratory Test for The Assessment of Ladle Bricks", trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, 53, p. 654.

68. Novosadov, V.S. et Shorshorov, M. Kh., "Procedure for Studying interaction Processes of Solid and Liquid Phases of Dissimilar Materials", Ind. Lab., 1970, 36, p. 1884.

69. Li, C.H. et Johnston, T.L. et Carnahan, R.D., "Some Observations on the Wetting of Al_2O_3 by Aluminium", J. Amer. Ceram. Soc., 41, p. 343.

70. Sillwood, J.M. et Keene, B.J. et Champion, J.A., "Wetting of Aluminium Oxide by Molten Aluminium and other Metals, J. Mat. Sc., 1969, 4, p. 39.

71. Brennan, J.J. et pask, J.A., "Effect of Nature of Surfaces on Wetting Saphire by Liquid Aluminium", J. Amer. Ceram. Soc., 1968, 51, p. 509.

72. Naidich, Yu. V. et al., "Wetting of Some Non-Metallic Materials by Aluminium", Sov. Powder. Metall. Met. Ceram., 1983, 22, p. 481.

73. Billehaug. K. et Oye, H.A., "Inert Cathodes for Aluminium Electrolysis in Hall-Hérout Cells", Aluminium, 1980, 56, p. 642.

74. Swelling of TiB_2-Ni Ceramics in Liquid Aluminium", Bull. Amer. Ceram. Soc., 1982, 7, P.C.-100.

75. Dorward, R.C. "Aluminium Penetration and Fracture of Titanium Diboride", Bull. Amer. Ceram. Soc., 1982, 1 , P. C-6.

APPENDICE A

FACTEURS AFFECTANT LA QUALITE D'UN REVETEMENT PAR PLASMA

1- Facteurs reliés au plasma

A- Configuration de l'arc

1. Géométrie de l'électrode
2. Mode d'échappement des gaz

B- Propriétés du plasma

1. Pression et vitesse
2. Enthalpie
3. Composition chimique
4. Réactivité
5. Conductivité

C- Equipement de projection

1. Vitesse de déplacement du fusil
2. Angle de projection
3. Distance de projection
4. Taux d'alimentation
5. Puissance utilisée

6. Débit d'eau de refroidissement
7. Mode d'injection

D- Environnement

1. Atmosphère
2. Pression
3. Température
4. Fixation du substrat

2- Facteurs reliés aux poudres

A- Caractéristiques chimiques

1. Réactivité avec le gaz
2. Phases cristallines
3. Structure cristalline
4. Impuretés
5. Réactivité avec le substrat

B- Propriétés physiques

1. Emissivité
2. Point de fusion
3. Conductivité thermique
4. Dilatation thermique
5. Chaleur spécifique
6. Chaleur de fusion
7. Chaleur de vaporisation
8. Viscosité à l'état liquide
9. Tension de surface à l'état liquide

C- Caractéristiques des particules de poudre

1. Forme
2. Densité
3. Distribution granulométrique
4. Microstructure
5. Porosité
6. Nature de la surface (films de surface, fini de surface, humidité oxydes...)

3- Facteurs reliés au substrat

A- Composition chimique

B- Propriétés

1. Thermiques
2. Physiques
3. Chimiques

C- Conditions de surface

1. Fini de surface
2. Microstructure
3. Contamination
4. Contraintes
5. Défauts
6. Température